UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY SEP 16 '58

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 159 | Juli 1958 | Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

From the Laboratory of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Zagreb, Croatia (Yugoslavia)

Matijević, E. and *N. Pavković*, On Precipitation and Coagulation Effects of Uranyl Phosphates and Sodium Uranates (with 9 figures) 1

From the Chemistry Department, Agra College, Agra (India)

Bhatnagar, P. D. and *A. K. Bhattacharya*, Studies on the Cataphoretic Velocity of Colloidal Particles by the Boundary Method (with 3 figures in 7 details and 1 table) 7

From the Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Setagaya-ku, Tokyo (Japan)

Sasaki, Tsunetaka and *Satiko Okazaki*, Some Remarks on Foaming and Defoaming (with 11 figures in 19 details) 11

Aus dem Labor für Hochpolymere an der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Krum, F. und *F. H. Müller*, Zeiteffekte bei Spreitung von Ölsäure (mit 4 Abbildungen in 8 Einzeldarstellungen) 15

From the Tokyo Institute of Technology Meguro, Tokyo (Japan)

Inoue, Yukihiko and *Yonosuke Kobatake*, Effects of Fillers on Residual Stresses in Coatings (with 12 figures) 18

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig, Abt. techn. Physik

Holzmüller, W. und *M. Münx*, Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit makromolekularer Stoffe (mit 9 Abbildungen) 25

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 57 Abbildungen in 72 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

Aus dem Forschungsinstitut für Fernmeldetechnik, Budapest (Ungarn)

Hangos, I., Zusammenhang zwischen der optischen Trübung der Kolloidlösungen und der Adhäsion von Kathodenstrahlenröhren-Leuchtschirmen (mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle) . 29

Aus dem Institut für physiologische Chemie und Physikochemie der Universität Kiel

Ohlenbusch, H. D., Zur Frage der Zustandsgleichung in monomolekularen ionisierten Oberflächen. Bemerkung zu einer Arbeit von *T. A. J. Payens* 32

Aus dem Torfinstitut, Staatliche Anstalt, Hannover

Schüring, D., Die Weichzerkleinerung von Torf und ähnlichen Stoffen, (mit 4 Abbildungen) . . .33

Tagungsberichte

Cherubim, M. (Hannover), Bericht über die Tagung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft in Köln vom 7.–10. Mai 1958 36

Buchbesprechungen 40

Zur Besprechung eingegangene Bücher 43

Referate 44

Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. **G. Klages**
Physikalisches Univ.-Institut Mainz
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64)

XI, 279 Seiten mit 135 Abbildungen. 1956.
Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—

Aus dem Inhalt: I. Leitungswellen · II. Hohlrohrwellen · III. Resonanzkreise
IV. Erzeugung und Nachweis · V. Meßgeräte und -methoden
VI. Mikrowellenstrahler · Literatur · Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Diesem Heft liegt eine Buchkarte des **Dr. Dietrich Steinkopff Verlages,** Darmstadt, bei.
Wir bitten unsere Leser um Beachtung.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 159 Juli 1958 Heft 1

From the Laboratory of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Zagreb, Croatia (Yugoslavia)

On Precipitation and Coagulation Effects of Uranyl Phosphates and Sodium Uranates[1])

By E. Matijević[2]) and N. Pavković[2])

With 9 figures

(Received May 12th, 1958)

Introduction

A number of papers have been published on the interaction of uranyl salt solutions with bases dealing mainly with two problems: (a) formation of insoluble uranates (1–5), and (b) formation of complex ions of hexavalent uranium in electrolytic solutions due to the hydrolysis of uranyl ions at different p_H's (6–14).

In another group of papers investigations on uranyl phosphates are reported (15–17, 29–31).

In all cases data are obtained on the solubility, the composition and the crystal structure of the solid phase and the composition of the complexes. All these data are important but do not describe completely the precipitation effects of a sparingly soluble salt. Within the concentration limits of the precipitating components, in which the formation of a precipitate is possible, a variety of precipitation processes can occur (18). We have shown that the "typical precipitation curve" obtained from turbidity measurements represents a very useful tool in describing a precipitation system (19,20). It is obtained if a system is prepared containing one precipitation component at constant concentration and the second precipitating component in varying concentrations. Turbidities of such systems taken at certain time intervals are then plotted against the concentration of the varying component. Typical precipitation curves often contain a number of maxima and minima giving a "precipitation spectrum" characteristic for a given system. These curves can then be interpreted to provide a further insight into the properties of a sparingly soluble salt.

Uranyl phosphates are interesting from a technological and biochemical point of view. Furthermore, under suitable conditions, precipitates of uranyl phosphates appear in the form of stable colloidal dispersions enabling thus the investigation of electrolytic coagulation in a system where all lattice forming ions were large and polyvalent.

In the present paper typical precipitation curves for systems consisting of uranyl nitrate and primary, secondary or tertiary phosphates are presented. As no buffers or acids were added the p_H of the systems varied with the concentration of the solutions used in the experiments. Owing to the hydrolysis of phosphates the p_H was often on the alkaline side. For this reason precipitation of the system uranyl nitrate – sodium hydroxide was also carried out in order to obtain typical precipitation curves of sodium uranates under controlled p_H values. These results have made it possible to detect the precipitation maxima of uranates in uranyl phosphate system at higher p_H values.

Experimental

All chemicals used were of highest purity grade. The solutions were prepared with bidistilled water obtained from an all Pyrex still.

The changes in turbidity were followed with a *Zeiss* tyndallometer in connection with a *Pulfrich* photometer. The readings were taken in three spectral regions, *viz.* at 470, 530 and 625 mμ and expressed in terms of tyndallometric values as defined by *Sauer* (21). In all figures only the values obtained at 530 mμ are recorded. No theoretical use was made of the magnitude of the tyndallometric values since any interpretation of the scattering data would be very difficult owing to the complicated optical properties of the system. However, these optical properties neither influence the general shape of the precipitation curves nor the conclusions which we will draw from them.

The test tubes with the solutions to be investigated were kept at $20 \pm 0.1\,^\circ$C in a *Höppler*-Ultrathermostat. The water from the same thermostat was used in thermostating the measuring chamber.

The p_H determinations were carried out by means

[1]) Contribution No. 70 from the Laboratory of Physical Chemistry, Zagreb

[2]) On leave of absence from University of Zagreb at Clarkson College, Potsdam, New York, U.S.A.

of a *Macbeth* p_H meter with a glass electrode calibrated with appropriate buffer solutions. A microelectrophoretic capillary cell mounted in a slit ultramicroscope was used for qualitative detection of the charge on solid particles.

The method of the preparation of the precipitating systems was identical to that described previously (22). It consists mainly in mixing in test tubes two solutions of both precipitation components taking 5 ml of each. Whereas the concentration of one component was kept constant in a series of systems, the concentration of the second was different in each test tube, giving finally the desired concentration gradient. The concentrations were always calculated for the total volume (10 ml) and expressed in normalities at 20°C. Tyndallometric values were recorded in the first minute after mixing of reacting components and then at different time intervals which depended upon the rate of the followed process.

Results and Discussion

Precipitation effects

A. Sodium uranates. Figure 1 gives a number of typical precipitation curves for systems consisting of $UO_2(NO_3)_2$ at constant concentration (0.001 *N*) and NaOH at varying concentrations (from 0.5 *N* to the equivalent concentration with uranyl nitrate). A very pronounced precipitation maximum results which grows steadily during the first hour after mixing the components indicating a rather slow precipitation process. In later times another maximum appears at lower NaOH concentrations and consequently at lower p_H values. Figure 2 shows the same maximum at different concentrations of $UO_2(NO_3)_2$. All curves represent the 60-minute tyndallograms except for the

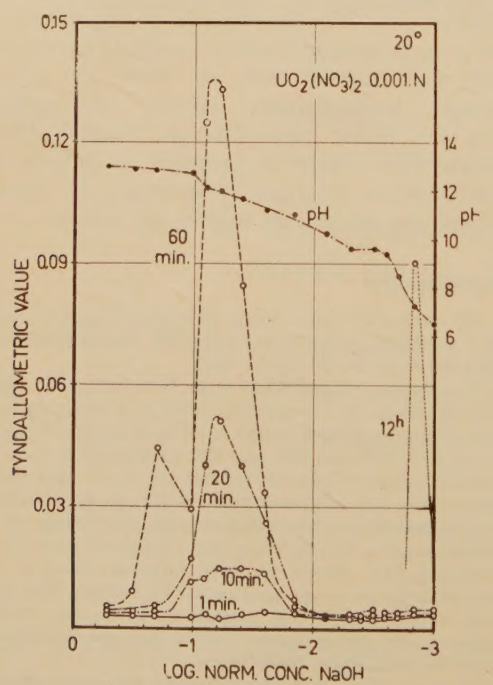


Fig. 1. Concentration-tyndallograms of the system: $UO_2(NO_3)_2$ (0.001 *N*)—NaOH (varying concentrations) at 1, 10, 20, 60 minutes and 12 hours. Full dots denote the depending p_H values

lowest concentration where the process is so slow that 24 hours are necessary to obtain a measurable effect. The position of the maximum depends on uranyl nitrate concentration and shifts towards higher NaOH concentrations when the former is increased. All maxima

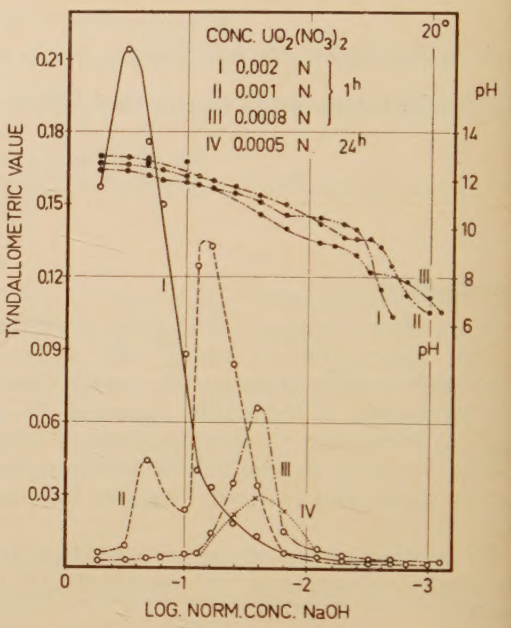


Fig. 2. Concentration-tyndallograms of the system $UO_2(NO_3)_2$—NaOH for different $UO_2(NO_3)_2$ concentrations: I. 0.002 *N*; II. 0.001 *N*; III. 0.0008 *N*, and IV. 0.0005 *N* $UO_2(NO_3)_2$. NaOH gradient: 0.6—0.001 *N*. The curves I–III represent the 60 minute and the curve IV the 24 hour tyndallograms. Full dots denote the depending p_H values

appear at $p_H > 10$ and are orange in color. It has been shown that under such conditions the precipitate formed is the sodium uranate of the stoichiometric formula $Na_2U_2O_7$ which is stable in excess of OH^- (2). The second maximum appears at $p_H \sim 6$ and at its lower limit the ratio $OH^-:UO_2^{++} = 1.5:1$. This maximum represents the formation of the stable yellow solid phase of the composition $Na_2U_{16}O_{49}$ (1, 2). Between these two maxima (in the p_H region 6–10) the systems remain clear for a long time but finally some precipitate results, the composition of which will depend on the excess of OH^-.

B. Uranyl Phosphates. Figure 3 represents the typical precipitation curve and the corresponding p_H curve obtained when uranyl nitrate is mixed with a tertiary phosphate (K_3PO_4). Three maxima can be distinguished. The first appears in the region of high phosphate concentrations, the second at equivalent concentrations of both precipitating components and the third at high uranyl ion concentrations. More time is required for the development of the last maximum than for the other two.

The first maximum (excess of K_3PO_4) appears at $p_H > 10$ and within the same concentration limits as in the system uranyl nitrate-caustic soda. Full line in figure 3 gives the latter maximum as it appears after 10 minutes of the reacting time. The precipitate is in both cases of the same color (orange) and the same physical appearance (gelatinous) indicating thus the

formation of insoluble uranates, $K_2U_2O_7$ or $Na_2U_2O_7$. The isoelectric (equivalent) maximum develops in two stages. Within the first minute a sol is formed which settles down in about 10 minutes time. Thereafter the

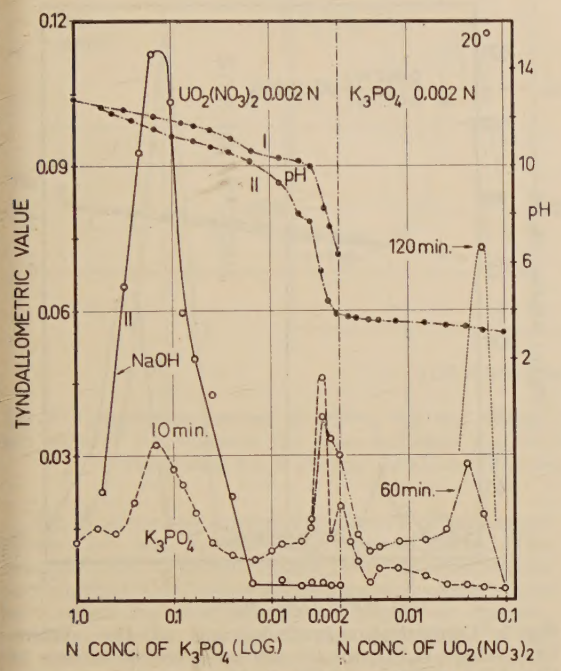


Fig. 3. Typical precipitation curve for the system $UO_2(NO_3)_2$—K_3PO_4 for various time intervals. The concentration of the precipitate determining component is 0.002 *N*. The analoguous $UO_2(NO_3)_2$—NaOH curve is given as a full line

clear supernatant solution becomes again turbid with the tyndallometric value increasing within the next 60 minutes. This fractional precipitation is obviously due to two independent precipitation processes. The first one is most probably the formation of an equivalent UO_2:PO_4 precipitate as found by *Chretien* and *Kraft* (15) having the composition of a mixed salt UO_2KPO_4. Its color is light yellow. The slower process is identical with the formation of the uranate $K_2U_{16}O_{49}$ at $p_H \sim 6$ (compare the maximum at $p_H \sim 6$ in Fig. 1). The third maximum which appears in excess of uranyl nitrate is developed at lower p_H (~ 3) where the formation of uranates is impossible. Therefore the precipitate could only be an uranyl phosphate, most probably the neutral orthophosphate which is obtained in excess of uranyl ions. However, the possibility of the appearance of uranyl hydrogen phosphate is not excluded. We hope to be able to report more on the composition of the solid phase in due course.

The typical precipitation curves for the system uranyl nitrate-secondary phosphate are given in Figure 4. With both ammonium and potassium secondary phosphate very similar results were obtained. The isoelectric maximum is fully developed and no fractionation is observed. As the p_H value is below 4 only the formation of equivalent uranyl phosphate is possible (15). At high excess of uranyl ions again the uranyl neutral (or acid) uranyl phosphate is formed. On the phosphate side a very high and narrow maximum appears at large excess of phosphate ions. In this case, the concentration of the counter ion (K^+ or NH_4^+) is high enough to coagulate the system (Fig. 8) and the high turbidity results from the large coagulated particles. The p_H values are on the alkaline side (~ 8) so that the precipitate is the coagulated insoluble

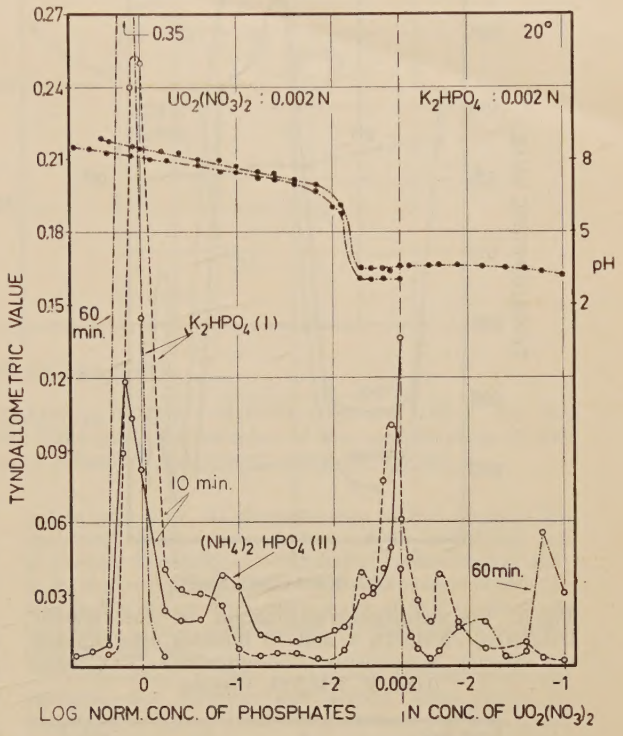


Fig. 4. Typical precipitation curves for the systems $UO_2(NO_3)_2$—K_2HPO_4 and $UO_2(NO_3)_2$—$(NH_4)_2HPO_4$. The concentration of the precipitate determining component is 0.002 *N*.

uranate ($K_2U_{16}O_{49}$ or $(NH_4)_2U_{16}O_{49}$) although the possibility of a mixed precipitate consisting of uranates and uranyl phosphates has to be taken into account. Beyond this maximum the systems are clear so that upper limit of the maximum gives the complex solubility of the system. This limit is dependent on the uranyl nitrate concentration and decreases with increasing concentration of the latter.

The conditions in the system uranyl nitrate-primary phosphate are simpler since the p_H always remains below 4.5. It has been shown that under such conditions the uranates are never formed (1, 2, 8). The precipitates are crystalline and almost white. Figure 5 represents the 1 and 10 minutes concentration-tyndallogram for the precipitation system $UO_2(NO_3)_2$—KH_2PO_4 in excess of phosphate. Three precipitation maxima appear at different phosphate concentration regions, all being uranyl phosphates of different UO_2:PO_4 ratios. The first maximum (at highest KH_2PO_4 concentrations) corresponds to the concentration maximum, whereas the remaining two are crystallization maxima (18, 23). In Figure 6 a number of curves are given for different concentrations of uranyl nitrate in excess of NaH_2PO_4. As sodium primary phosphate is more soluble than the same potassium salt, it is possible to extend the phosphate concentration gradient towards higher concentrations and have the first maximum completely developed reaching the complex solubility limit.

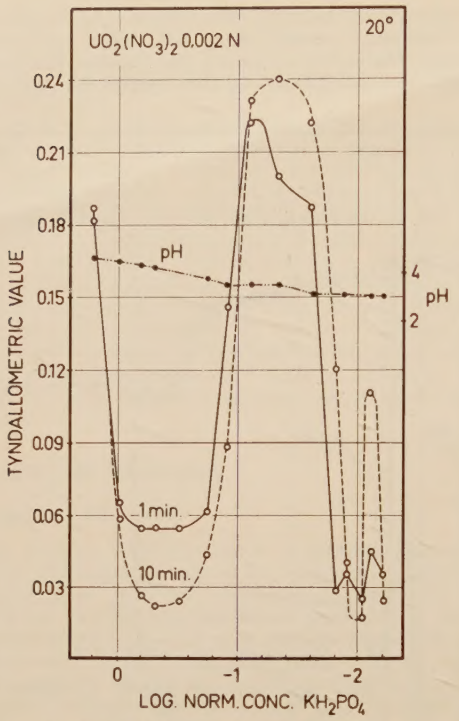


Fig. 5. Concentration-tyndallogram of the system $UO_2(NO_3)_2$—KH_2PO_4 1 and 10 minutes after mixing the reacting components. Concentrations: $UO_2(NO_3)_2$ 0.002 *N*, KH_2PO_4 varying

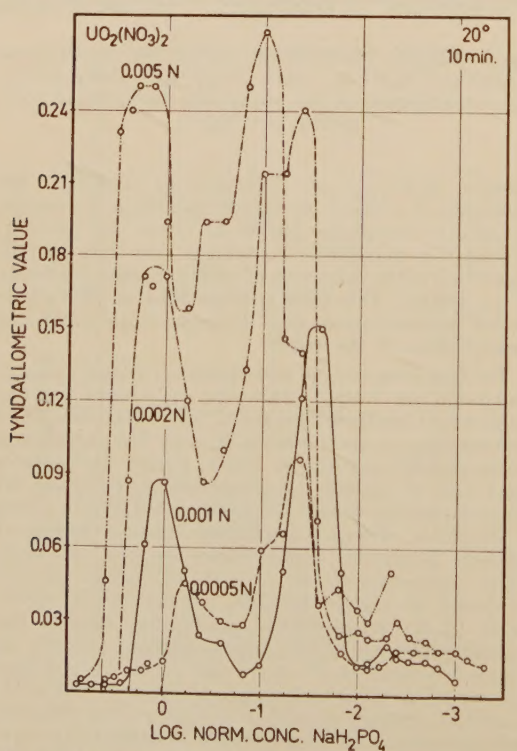


Fig. 6. Concentration-tyndallograms of the system $UO_2(NO_3)_2$—NaH_2PO_4 for different $UO_2(NO_3)_2$ concentrations 10 minutes after mixing the reacting components

The simplest precipitation curve is obtained when uranyl nitrate is precipitated with phosphoric acid. Only one maximum is formed (Fig. 7) at the concentration ratio $UO_2(NO_3)_2$:3 H_3PO_4. Data are available (17)

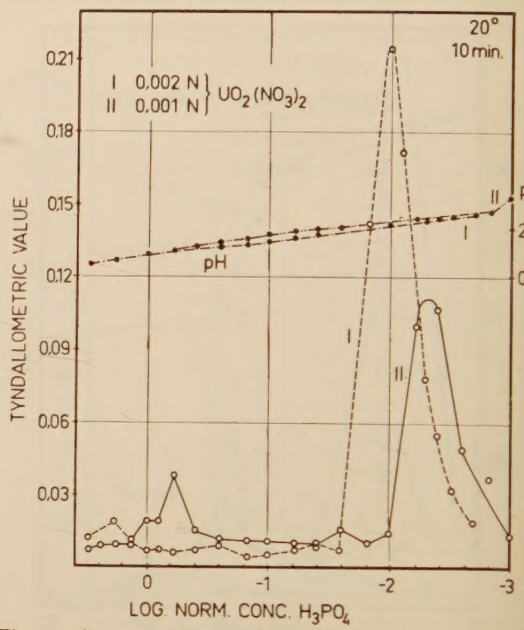


Fig. 7. Concentration-tyndallograms of the system $UO_2(NO_3)_2$—H_3PO_4 for two different concentrations of $UO_2(NO_3)_2$ (0.002 and 0.001 *N*) 10 minutes after mixing the reacting components. Full dots denote the depending p_H values

that the precipitate formed under such conditions is the neutral uranyl orthophosphate. As the broad maximum in Figure 5 is developed in the same p_H region they are probably identical in composition.

In excess of phosphoric acid complex uranyl orthophosphate solutions are formed. The composition of such solutions was studied recently in a number of papers and various complex uranyl ortophosphate species detected (29–31).

Coagulation effects

We have seen that all precipitation curves in the systems investigated show different maxima and minima. Whereas turbidity maxima always indicate the formation of a precipitate, the minima can be due to various reasons such as the formation of soluble complex ions, formation of strongly charged primary particles, formation of metastable supersaturated solutions, etc. Valuable information about the character of precipitation minima may be obtained from coagulation experiments with neutral electrolytes. The complex solutions remain unaffected by the addition of salts whereas systems containing primary particles are coagulated by electrolytes.

We found complex solutions in high excess of primary and secondary phosphates (Figs. 4 and 6 beyond the concentration maxima), and in excess of phosphoric acid (Fig. 7).

The systems having minima on both sides of the isoelectric maximum (Figs. 3 and 4) always show a faint but stable turbidity. We assumed that those minima are due to the existence of charged primary particles and we attempted to coagulate them.

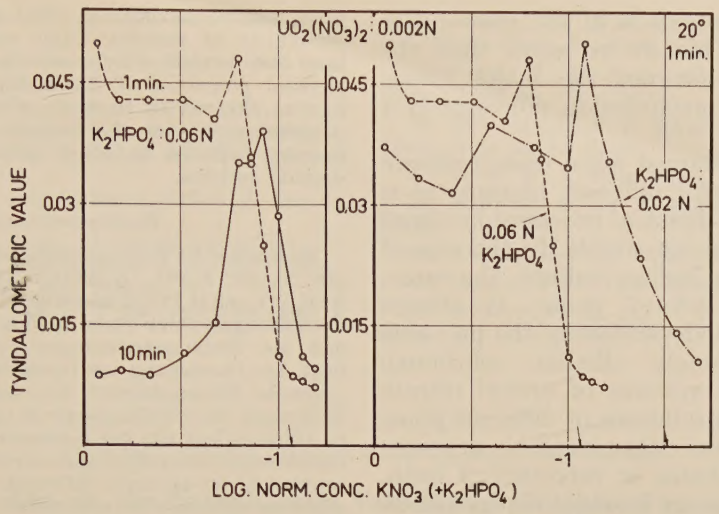


Fig. 8. Coagulation curves of KNO_3 for the system $UO_2(NO_3)_2$ 0.002 N—K_2HPO_4 0.06 and 0.02 N. On the left part of the diagram the time influence and on the right part the influence of the concentration of the stabilizing ion is shown. As abscissa the sum of potassium ion concentration is plotted

Fig. 8 gives the coagulation curves of potassium nitrate for the system $UO_2(NO_3)_2$—K_2HPO_4. The concentrations used were chosen from the precipitation curve in Fig. 4. Qualitative electrophoretic measurements have shown that the particles are negatively charged, so that potassium ion acts as the coagulator. On the left side of the diagram the time effect is shown; the coagulation effect is so strong that by 10 minutes most of the systems are completely coagulated and the precipitate settled out. For this reason the tyndallometric value at higher salt concentrations is lower in the later time. At the right side of the diagram the influence of the concentration of the stabilizing ion is shown. The critical coagulation concentration (22) is in the region characteristic for monovalent counter ions and is higher when the excess of the counter ion increases, a fact noted before for monovalent counter ions (24, 25, 26).

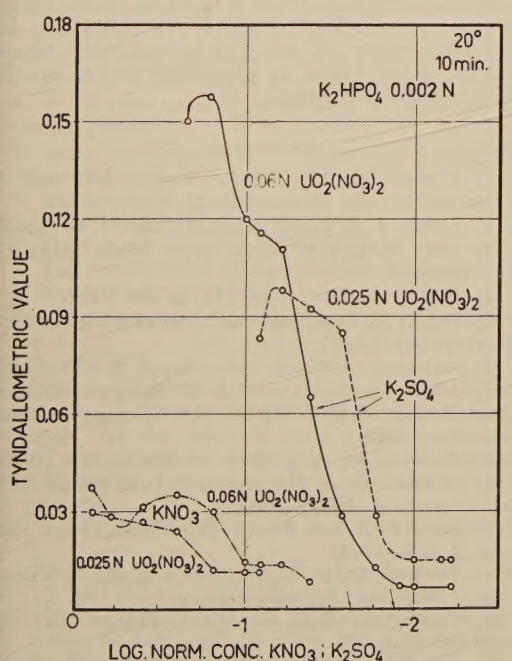


Fig. 9. Coagulation effect of nitrate and sulfate ions on the system $UO_2(NO_3)_2$—K_2HPO_4 for two different concentrations of uranyl nitrate 10 minutes after mixing the reacting components

When uranyl nitrate is in excess the charge of the particles was positive and anions were active as coagulators. Figure 9 shows the influence of KNO_3 and K_2SO_4 for two different uranyl nitrate concentrations. The critical coagulation concentration of the sulfate ion is about one order of magnitude lower than the corresponding value for nitrate, as expected from the *Schulze-Hardy* rule. However, the coagulation curves indicate that in our case the coagulation process is not very simple. We note the great difference in the turbidity of systems coagulated with nitrate and sulfate ions and furthermore the opposite influence of the excess concentration of the stabilizing ions on the critical coagulation concentration of the mono- and divalent counter-ion.

As to the chemical composition of coagulated particles we can be sure that systems in Figure 9 consist of uranyl phosphate with uranyl ions as potential determining ions. The solid phase of systems in Figure 8 could easily be the insoluble uranate as the p_H of the systems is between 7 and 8. *Britton* (14) has shown in a very qualitative experiment that sodium uranate can be coagulated by addition of neutral electrolyte.

Conclusions

A comparison of typical precipitation curves shown in this paper with those obtained previously for silver chloride (20, 27), silver phosphate (28), and barium sulfate (20) clearly indicate that each sparingly soluble salt has its own "precipitation spectrum". It is worthwhile noting that uranyl orthophosphate has nearly the same solubility product as silver chloride (15) and that even the solubility of the other two

mentioned compounds is of the same order of magnitude. This shows again that the solubility is by far not the major factor determining the precipitation processes of a system.

The picture obtained when uranyl nitrate is precipitated with different phosphates is complex, for the chemical processes involved are numerous and not simple. In the case of silver chloride or barium sulfate, the same, chemically well-defined phase, is always formed which is independent of the p_H value (except for strongly alkaline solutions). However, in the systems of uranyl nitrate precipitated with solutions of different phosphates, one obtains either insoluble uranates or uranyl phosphates or mixtures of both. Also such systems are strongly dependent on p_H. A systematic investigation of insoluble uranates (fig. 1 and 2) has facilitated the location of the same maxima in uranyl nitrate-alkali phosphate systems. The other maxima are, therefore, due to the formation of uranyl phosphates. Thus, the two different groups of compounds were clearly discernible in the typical precipitation curves. We have inferred the chemical composition of the uranyl phosphate precipitates using data available in the literature, but for a conclusive answer about the exact chemical composition of uranyl phosphate systems a detailed analysis of the solid phase and of the supernatant liquid is required. This work is now in progress.

The coagulation data has shown that within the precipitation limits the minima are due to the charged primary particles. Although the coagulation process in the present system does not seem to be simple, the coagulation values obtained clearly show that the potential determining ion acts towards its counter ion in the solution as if it was monovalent. It seems to be a general effect that all stabilizing ions, irrespective of their original charge, have only one free valency when adsorbed on the surface of a heteropolar crystal.

Acknowlegement

We wish to record our thanks to Professor *Božo Težak* for his active interest in this work.

Summary

The precipitation effects of $UO_2(NO_3)_2$ with NaOH, K_3PO_4, K_2HPO_4, $(NH_4)_2HPO_4$, KH_2PO_4, NaH_2PO_4, and H_3PO_4 in aqueous solutions have been investigated. Concentration-tyndallograms were used for the characterization of the systems. They showed several precipitation maxima and minima indicating the complexity of systems. These maxima and minima have been explained by considering the chemical and physical properties of the precipitates. Addition of neutral electrolytes to some of the systems caused coagulation showing the existence of stable charged primary particles in uranyl phosphate and sodium uranate systems.

Zusammenfassung

Es wurden die Fällungserscheinungen des $UO_2(NO_3)_2$ mit NaOH, K_3PO_4, K_2HPO_4, $(NH_4)_2HPO_4$, KH_2PO_4, NaH_2PO_4 und H_3PO_4 in wässerigen Lösungen untersucht. Die Fällungssysteme waren *in statu nascendi* vorbereitet und die Trübungsänderungen tyndallometrisch verfolgt. Zur Darstellung von Daten diente die sogenannte „typische Fällungskurve", die erhalten wird, wenn die Trübungen einer Fällungsserie in einer bestimmten Zeit in Abhängigkeit von der Konzentration der einen Fällungskomponente aufgetragen werden, während die Konzentration der anderen Fällungskomponente konstant gehalten wird. Die so erhaltenen typischen Fällungskurven zeigten mehrere Maxima und Minima auf, die durch die Bildung von Niederschlägen verschiedener chemischer Zusammensetzung und verschiedener physikalischer Eigenschaften erklärt wurden. Da sich aus den Uranylnitratlösungen schon bei niedrigen p_H-Werten (> 4.5) die schwerlöslichen Uranate ausscheiden, haben wir die Fällungserscheinungen des Uranylnitrates mit Natriumhydroxyd untersucht, die dann das Vorkommen der Uranat-Maxima in Phosphatsystemen zu identifizieren ermöglichten.

Die Fällungsminima, die sich bei großen Überschüssen einer Fällungskomponente gezeigt hatten, sind durch die Bildung von löslichen Komplexionen erklärt, während als Ursache für die Entstehung der Minima, die zwischen den Fällungsmaxima vorkommen, die Bildung der geladenen Primärpartikeln angenommen wird. Die letztere Voraussetzung ist durch die Koagulation solcher Systeme mittels Neutralelektrolyten bestätigt. Die Koagulationswerte für das Nitrat- und Sulfat-Ion an positiven Solen waren in Übereinstimmung mit der *Schulze-Hardy*schen Regel.

References

1) *Wamser, C. A., J. Belle, E. Bernsohn* and *B. Williamson*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1020 (1952).
2) *Sutton, J.*, J. Inorg. Nuclear Chem. **1**, 68 (1955).
3) *Flatt, R.* and *W. Hess*, Helv. Chim. Acta **21**, 1506 (1938).
4) *Tridot, G.*, Ann. chim. [12] **5**, 358 (1950).
5) *Težak, B.*, Proc. Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy **7**, 401 (1956).
6) *Sutton, J.*, J. Chem. Soc., Suppl. **2**, 275 (1949).
7) *MacInnes, D. A.* and *L. G. Longsworth*, Manhattan Project Report MDDC 911, Manuscript 1942, Declassified 1947.
8) *Ahrland, S.*, Acta Chem. Scand. **3**, 374 (1949).
9) *Ahrland, S., S. Hietanen* and *L. G. Sillén*, Acta Chem. Scand. **8**, 1907 (1954).
10) *Betts, R. H.* and *Rita K. Michels*, J. Chem. Soc., Suppl. **2**, 286 (1949).
11) *Tanford, C., R. L. Tichenor* and *H. A. Young*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4491 (1951).
12) *Guiter, H.*, Bull. soc. chim. France **1947**, 64, 275; **1946**, 403.
13) *Faucherre, J.*, Compt. rend. **227**, 1367 (1948).
14) *Britton, H. T. S.*, J. Chem. Soc. **127**, 2148 (1925); **1932**, 2467.
15) *Chretien, A.* and J. *Kraft*, Bull. soc. chim. France [5] **5**, 372 (1938).

16) *Dominé-Bergès, M.*, Compt. rend. **236**, 2242 (1953).
17) *Schreyer, J. M.* and *C. F. Baes, Jr.*, J. Am. Chem. Soc. **76**, 354 (1954).
18) *Težak, B.*, Arhiv za kemiju **19**, 19 (1947).
19) *Težak, B., E. Matijević, K. Schulz, J. Kratohvil, R. Wolf* and *B. Černicki*, J. Colloid Sci., Suppl. **1**, 118 (1954).
20) *Matijević, E.* and *B. Težak*, Kolloid-Z. **146**, 65 (1956).
21) *Sauer, H.*, Z. techn. Physik **12**, 148 (1931).
22) *Težak, B., E. Matijević* and *K. Schulz*, J. Phys. and Colloid Chem. **55**, 1557 (1951).
23) *Matijević, E.* and *B. Težak*, Kolloid-Z. **125**, 1 (1952).
24) *Težak, B., E. Matijević* and *K. Schulz*, J. Phys. and Colloid Chem. **55**, 1567 (1951).
25) *Težak, B., E. Matijević* and *K. F. Schulz*, J. Phys. Chem. **59**, 769 (1955).
26) *Matijević, E., K. F. Schulz* and *B. Težak*, Croat. Chem. Acta **28**, 81 (1956).
27) *Težak, B.*, Z. phys. Chem. **A 190**, 257 (1942).
28) *Matijević, E.* and *B. Težak*, Kolloid-Z. **136**, 74 (1954).
29) *Thamer, B. J.*, J. Phys. Chem. **79**, 4298 (1957).
30) *Baes, C. F.*, J. Phys. Chem. **60**, 878 (1956).
31) *Schreyer, J. M.* and *C. F. Baes, Jr.*, J. Phys. Chem. **59**, 1179 (1955).

From the Chemistry Department, Agra College, Agra (India)

Studies on the Cataphoretic Velocity of Colloidal Particles by the Boundary Method

By P. D. Bhatnagar and A. K. Bhattacharya

With 3 figures in 6 details and 1 table

(Received January 20, 1958)

Introduction

Cataphoretic velocity (c. v.) of colloidal particles has been studied by many workers with wide discrepancies in their derived results[1]).

The foregoing authors as well as *J. N. Mukherjee*[2]) observed that the method of preparation also affected the migration velocity of the particles. *André Mayor* and *Edward Salles*[3]) reported that the velocity of the receding boundary of As_2S_3 sol was greater than that in the ascending limb under direct and reverse currents.

J. N. Mukherjee (l.c.) attempted to elucidate the following points:

1. Interionic repulsions between the mobile ions in the double layer.
2. The effect of aggregation on the distribution of ions in the double layer.
3. The special role of the adsorption of ions, and
4. The contribution of the colloidal particle to the ionic strength of the medium.

He obtained many interesting and characteristic results on the c. v. of the colloidal particles during the process of slow coagulation. In some cases, the c. v. of the aggregates increased and in other cases a diminution and sudden fall near the point of precipitation was observed. On the basis of such observations they critically examined the existing theories and discussed the relationship between the c. v., size and shape of the particles.

B. N. Ghosh[4]), *K. Schewn* and *P. Freidrich*[5]) observed the influence of organic substances on the c. v. and suggested that the stability of a colloidal solution was not a simple function of the electrical charge but also depended upon several other factors such as hydration and the tenacity with which the charges are held by the colloidal particles.

It follows from the foregoing observations that the systems studied by them were too complicated to be explained, unless such simpler systems were studied in comprehensive detail.

The pure sol by itself exhibits many fluctuations in the rate of its boundary movement with time under a constant voltage. Hence, it is deemed necessary in the first instance to develop a thorough understanding of the characteristic changes in the c. v. of colloidal particles of a pure sol without adding any electrolyte, so that many unknown, yet probable factors, which may play their respective roles during the process of slow coagulation, may be eliminated or minimised.

The effect of current reversal on the migration of particles in the opposite direction does not also seem to have received adequate attention.

In view of the foregoing reasons we have performed some experiments with rigorous care on the c. v. of the particles of dialysed ferric hydroxide sol, both in the field of direct and reverse currents by the moving boundary method, the results of which have been presented and discussed in this paper.

Experimental

A. The sample of $Fe(OH)_3$ sol was prepared by adding concentrated ammonium carbonate solution to a 5% solution of ferric chloride with constant stirring until the precipitate just ceased to dissolve. The precipitated ferric hydroxide was then dissolved by adding just the sufficient quantity of 5% ferric chloride. The mixture was then dialysed in a parchment paper

[1]) *Svedberg*, Nov. Act. Reg. Sci. Upsala **4** (2) 1, 147, 1907, p. 190 *Burton*; Phil. Mag. **6**, 11, 1906, p. 436; *Rolla*, Acad. Lincli. Atti. **17**, p. 650 (1908); *Whitney* and *Blake*, J. Amer. Chem. Soc. **26**, p. 1339 (1904); *Galecki*, Z. Anorg. Chem. **74, 1912**, p. 174–206.
[2]) Indian Chem. Soc. **13**, 372 (1936).
[3]) Compt. Rend. **146**, 826–829 (1908).
[4]) J. Chem. Soc. 267–270 (1929).
[5]) Z. wiss. Phot. **23**, 98–101 (1924).

bag against running distilled water till it was practically free from the chloride ions[1]).

B. Estimation: 25 c.c. of the sol was dissolved in the requisite quantity of conc. HCl and reduced with granulated zinc. When the reduction was complete, iron was estimated volumetrically against standardised $KMnO_4$ solution, and calculated as $Fe(OH)_3$ per litre.

C. The c. v. was observed in a U-tube by *Burton*'s method in which migration of the boundary between the sol and the supernatant liquid was measured accurately with the help of a cathetometer under an illuminated background. The sol was very slowly entered through the stoppered jet of the U-tube to form a sharp boundary, taking utmost care to minimise diffusion. The inlet pressure was regulated by two stoppers to allow the stream of the sol to ascend the U-tube very slowly.

In order to determine the length of the U-tube, the total resistance of 0.1 N.KCl column covering the electrodes in the U-tube was first determined. The resistance offered by 1 cm. height of the U-tube was obtained by withdrawing 1 cm. column of the liquid from the U-tube. The mean of several readings was taken to determine the resistance/cm. of the column. Then, $\frac{\text{total resistance}}{\text{resistance/cm.}}$ gave the correct length and voltage/length gave the potential gradient.

D. The constant voltage supply was obtained from the *Heayberd* rectifier unit which had been fitted with a voltage stabilising tube[2]) in the circuit. The arrangement of the voltage control is shown by the following circuit diagram (fig. 1). The desired stabilised voltage was tapped by means of a variable resistance. A voltmeter in parallel and a milli-ammeter in series were used during the measurement of c. v., (no fluctuation of voltage or current was observed).

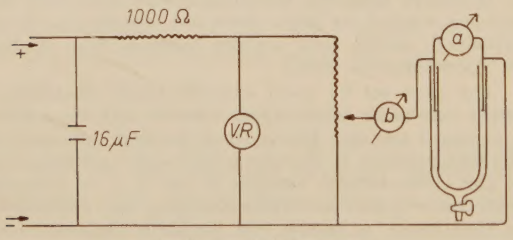


Fig. 1. Vide text

E. Concentration of $Fe(OH)_3$/litre of the sol = 12.39 gms. Conductivity of the sol = 2.4×10^{-4} mhos. at 30 °C.

Observations

1. The appearance of the boundary before passing the current as seen through the cathetometer clearly indicated that the boundary was less sharp having a light yellow colour at the top, the intensity of which deepened into the sharp reddish colour of the sol just below. This was probably due to the unavoidable effect of diffusion in spite of the utmost care taken to form the boundary.

2. When the migration of the particles was observed by taking the supernatant liquid (KCl) of the same conductivity as the sol, the yellow layer of the boundary becomes sharper within a few minutes of passing the current. Gradually the yellow vanishes and the sharpest boundary was formed having the red colour of the sol itself. This observation is very characteristic and easily reproducible. It appears from this that the red particles moved faster than the yellow ones and overtook them in a short time to bring about the conditions of forming a sharp boundary that moved with a steady velocity (fig. 2, plate 4). The migration velocity of particles was slower to start with till the sharp boundary was formed during which the velocity slightly increased, and then remained practically constant for a certain period. Then this boundary assumed the appearance of a more compact profile of thin layers between which transitory pointed shaped formations were visible in the cathetometer. During this period the c. v. was slightly increased.

3. If the current was passed for a longer time after this stage, the boundary became ruffled and uneven, so that the cross-wire of the microscope could not get any plane surface to coincide with. This effect might be due to the distortion of the shape of the particles forming the layers under the conditions that develop in the system by passing the current.

4. The yellow layer in the opposite limb was elongated, as the particles of the red boundary moved downwards in this column with the current in one direction. When the current was reversed it took much longer time for the formation of a sharp boundary in the opposite limb than that required in the former case. The c. v. by current reversal was found to be slightly less (about 8–10%) than the initial velocity observed in the other limb (fig. 2a, b, c, d and 3). This observation suggests that the particles of the yellow and red layers have unequal velocities and probably the red particles move faster towards the opposite electrode than the yellow ones. The other observations mentioned in 2 and 3 were the same on current reversal as for the original direction of the current.

[1]) *Hatchek*, Lab. Manual of Elementary Coll. Chem.: 2nd Ed. p. 46.

[2]) V. R. 105: JAN. CHY—OC 3, V. T. 200 HYTRON.

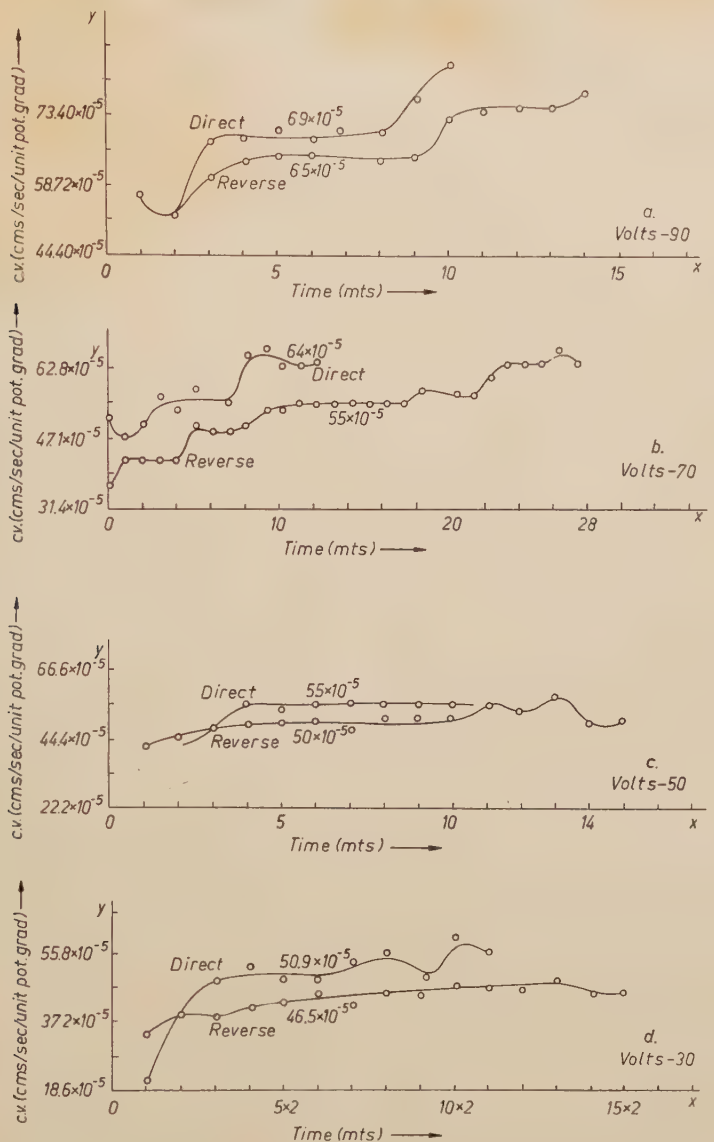


Fig. 2. Vide text

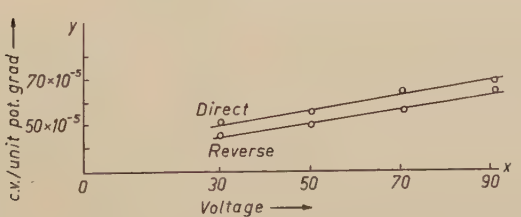


Fig. 3. Vide text

5. Effect of voltage: a. From the table 1 it will be seen that the distances moved by the particles to form the compact layer as described in 3 varied as the potential gradient, the layers being formed at a greater distance, the higher the voltage and vice versa.

b. The velocity-time curves of the moving boundary at four different voltages (30, 50, 70 and 90 volts)., with equiconducting layer

Table 1

Boundary position before passing current	Final position for compact layer formation	Distance moved (cms.)	Time (mins.)	Distance of compact layer from the electrode
90 Volts				
1. 1.882	2.874	0.994	12	11.75—2.87 = 8.88
2. 1.748	2.910	1.160	13	11.75—2.91 = 8.84
3. 1.418	2.582	0.964	14	11.73—2.58 = 9.15
4. 1.484	2.680	1.000	13	11.78—2.68 = 9.10
5. 1.648	2.660	1.012	13	11.77—2.66 = 9.11
6. 1.540	2.450	1.110	12	11.40—2.44 = 8.95
		Mean 1.055		Mean = 8.97
70 Volts				
1. 1.400	2.350	0.950	13	11.65—2.44 = 9.21
2. 1.370	2.360	0.990	15	11.68—2.36 = 9.32
3. 1.300	2.250	0.950	13	11.64—2.25 = 9.39
4. 1.250	2.340	0.990	12	11.66—2.34 = 9.32
		Mean 0.970		Mean = 9.31
50 Volts				
1. 1.450	2.230	0.780	20	11.82—2.23 = 9.59
2. 1.450	2.290	0.840	18	11.78—2.30 = 9.48
3. 1.410	2.220	0.810	17	11.68—2.23 = 9.45
		Mean 0.810		Mean = 9.50
30 Volts				
1. 1.464	2.142	0.608	24	11.70—2.15 = 9.55
2. 1.255	1.920	0.664	22	11.50—1.92 = 9.57
3. 1.350	1.970	0.620	24	11.60—1.97 = 9.63
		Mean 0.664		Mean = 9.58

of KCl solution as upper liquid, were marked with three specific changes as shown in fig. 2. In the earlier stage the curves show *S*-shaped nature. Then there is a region of steady velocity. At later stages the curves show again a tendency to become *S*-shaped. This suggests an autocatalytic change in the c. v. of the particles.

c. By reversing the current a similar tendency was also observed in the velocity-time curves, although there is a marked change in the velocity, probably due to the changes in the characteristics of the double layer of colloidal particles and also of the system as a whole for passing the current for a certain length of time in one direction. It may be further noted that, when the current was reversed again, the sharp boundary formation did not take place; the ruffled aggregates were only formed after some time. This observation proves again that the behaviour of the sol alters appreciably during the phenomenon of cataphoresis.

d. The velocity of the particles calculated per unit potential gradient should, cet. par., give a constant value, but reference to fig. 2 will reveal the interesting fact that the velocity unit potential gradient increases with increasing voltage, although the relation between the former and the voltage remains linear. This fact again supports our observation that the colloidal characteristics of the particles change with the potential gradient applied and hence with the passage of current.

6. Effect of changing the concentration of the supernatant electrolyte (KCl soln) *at constant voltage* (70 volts): When the migration of the boundary was observed with pure conductivity water as the supernatant liquid, very faint yellow boundary layer moved and broadened out gradually as the current was passed. The red boundary below the yellow layer did not move with any appreciable speed.

The changes brought about in the migration of the yellow layer by very gradually increasing the conductivity of the supernatant electrolyte to approach the concentration of the equiconducting solution are remarkable and those brought about by the supernatant electrolyte of higher conductivity (upto four times that of the sol) too.

It will be seen from the legend of these plates that the yellow layer was gradually replaced by orange and finally by red, when

he conductivity of the supernatant liquid was gradually raised to that of the sol.

The best results were, however, obtained for the formation of a sharp boundary of red colour corresponding to that of the sol, when the conductivity of the supernatant liquid was equal to that of the sol. This important condition for determining the c. v. was also observed and recommended by *J. N. Mukherjee* et al., *B. H. Ghosh* and others.

The foregoing observations are significant to suggest that the sol is composed of particles of different size and shape and hence of different charge density and boundary potentials. On account of this the yellow and red boundaries move with different speeds in the electric field, one being faster or slower than the other according to the conditions of the systems. These boundaries, however, could merge together forming a sharp layer when the conductivity of the electrolyte of the supernatant liquid was equal to that of the sol. When pure conductivity water was taken as the supernatant liquid, it was rather a unique observation that only the faint yellow layer moved but the red boundary remained almost stationary, and the two did not merge into a sharp boundary as had been observed when equiconducting supernatant electrolyte was taken. When the concentration of the supernatant electrolyte exceeds that of the equiconducting solution, the yellow and red boundaries come nearer, and continue to exist as separate layers closer to each other, inspite of their movements under the applied potential gradients.

The influence of the supernatant electrolytes of less conductivity than the sol, (conductivity water being the limiting case) seems to throw an interesting light on the character and types if $Fe(OH)_3$ micellae that were formed when the sol was prepared by the ammonium carbonate method. The gradual changes of colour (yellow faint → yellow light → yellow → orange → red → dark red) of the moving boundary layers as the concentration of the supernatant electrolyte was changed from zero, onwards, give as strong evidence for the heterogeneous composition of the system as a whole depending upon size, shape, hydratation and double layer characteristics of the particles present.

In the light of the above observations the immense complexities that shall have to be resolved in order to determine the c. v. of colloidal particles can be easily foreseen. Without resolving such complexities of the system the values of zeta potential cannot be standardised even with the same sol and this difficulty has been experienced by many eminent workers in this field.

Efforts are being made in these laboratories to throw further light on this aspect of the problem.

From the Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Setagaya-ku, Tokyo (Japan)

Some Remarks on Foaming and Defoaming

By Tsunetaka Sasaki and Satiko Okazaki

With 11 figures in 19 details

(Received May 5, 1958)

Introduction

Studies on foaming and defoaming have been made by many investigators (1) for several decades of years, but as these phenomena are affected by various factors which cannot be defined clearly, the theories underlying the phenomena are rather conflicting and the common understanding of various foam phenomena are often difficult to attain among different authors. Under such circumstances, simple photographic illustrations of foam systems are not of less value for understanding the phenomena.

Experimental

1. Two types of foaming

Figs. 1a and 2a are photographs taken immediately after shaking of aqueous solutions of butyl alcohol (0.1% butyl alcohol + 0.001% saponin) and saponin (0.024%) respectively. Figs. 1b and 2b are photographs of the same systems taken 3 minutes and 12 minutes after shaking, respectively. It may easily be recognized from these figures, that we cannot express with a single factor which foams better. But if we use two factors we can properly express the

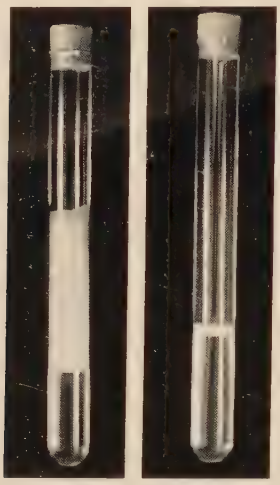


Fig. 1 (a) (b)

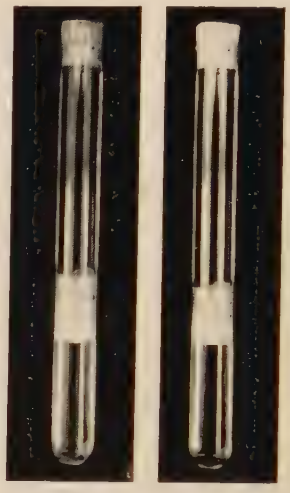


Fig. 2 (a) (b)

Fig. 1. Foaming of aqueous 0.1% butyl alcohol - (a) immediately after shaking – (b) 3 minutes after shaking
Fig. 2. Foaming of aqueous 0.024% saponin solution – (a) immediately after shaking - (b) 12 minutes after shaking

difference in the behaviour of foaming between these solutions: foaming power is large and stability is short for 0.1% butyl alcohol solution while the situation is just reverse for 0.024% saponin solution. Thus we clearly understand two factors affecting the foam formation.

seconds and 60 seconds after the addition of drops of butyl alcohol and silicone oil antifoamer to the systems respectively. Figs. 3c and 4c show the appearance of the same systems after shaking.

Here again we cannot express with a single factor which is the better antifoamer.

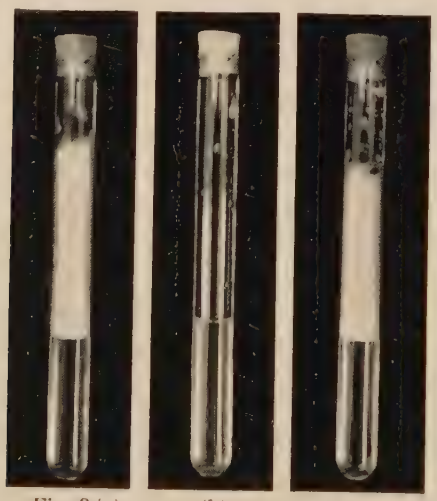


Fig. 3 (a) (b) (c)

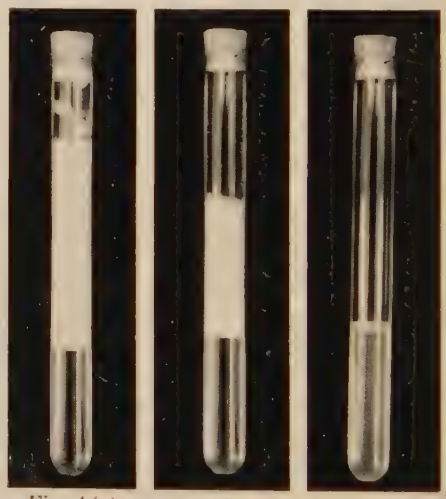


Fig. 4 (a) (b) (c)

Fig. 3. Defoaming of aqueous 0.5% saponin solution by butyl alcohol (a) foam of 0.5% saponin solution - (b) 10 seconds after addition of butyl alcohol (c) after shaken again
Fig. 4. Defoaming of aqueous 0.5% saponin solution by silicone antifoamer – (a) foam of 0.5% saponin solution (b) 60 seconds after addition of silicone - (c) after shaken again

2. Two types of defoaming

Now let us draw attention to the defoaming action of antifoamer. Figs. 3a and 4a are both foams of 0.5% aqueous saponin solution. Figs. 3b and 4b are the systems 10

However we can properly express the difference in the antifoaming action of these two additives, using two factors. Thus, in our present case, foam breaking power is strong but foam preventing power is weak

for butyl alcohol, while the reverse is true for silicone oil antifoamer. The terms antifoaming, defoaming, foam extinguishing and foam killing are often used carelessly and in a rough sense, they imply both of the above two factors (2).

(B) Holding the lower part and shaking the upper part like as a tossing or a jerk motion.

Figs. 6 and 7 a show the appearance of the system after shaking respectively. Figs. 7 b and 7 c show further states. We can see that

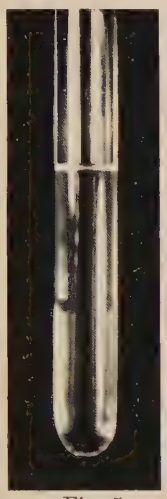


Fig. 5

Fig. 6

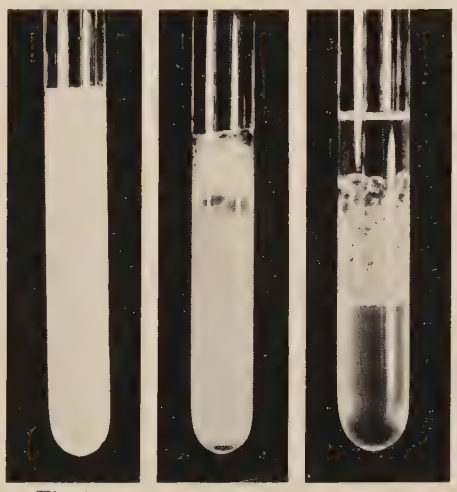


Fig. 7 (a) (b) (c)

Fig. 5. Initial "Foam-nonfoam System" consisting of benzene, acetic acid and water
Fig. 6. Nonfoam emulsion produced in "Foam-nonfoam System" shaken in the manner (A)
Fig. 7. Foaming emulsion produced in "Foam-nonfoam System" shaken in the manner (B) – (a) immediately after shaking – (b) and (c) further change in appearance in the course of time

3. Foam-nonfoam system

In Figs. 5, 6 and 7 are shown a rare and interesting system of "Foam-nonfoam system" (3). Fig. 5 is a two-liquid system at rest, its composition being in the shadowed region of three-component diagram consisting of benzene, acetic acid, and water (Fig. 8). In the upper layer there is more benzene and in the lower layer more water. Now we shake the system in the following two different manners:

(A) Holding the upper part of the test tube by hand and swinging the lower part in a pendulum motion,

the shaking of the mode B distinctly favors foaming while the shaking of the mode *A* does not. Further a precise observation reveals that foaming system shown in fig. 7 consists of an oil-in-water emulsion, while the non-foaming system shown in fig. 6 proves to be a water-in-oil emulsion. The oil-in-water emulsion looks brilliant, perhaps due to the total reflexion by benzene drops which gradually cream up, while the water-in-oil emulsion looks white and mat, emulsion droplets creaming down gradually.

Thus, our "Foam-nonfoam system" is at the same time a rare case of exhibiting phase

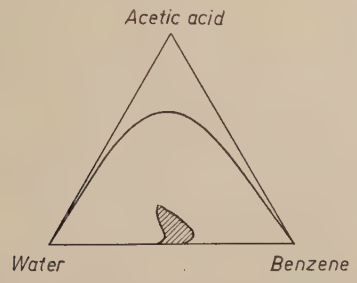


Fig. 8. Mutual solubility diagram of three-component system consisting of benzene, acetic acid and water; shadowed region represents the composition of "Foam-nonfoam System" (composition in volume ratio)

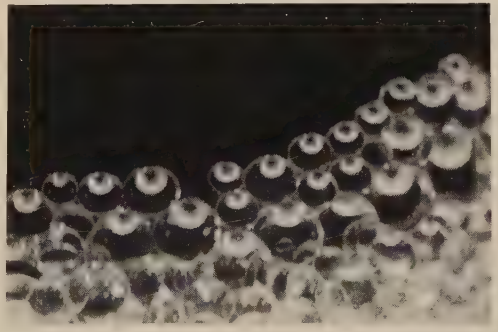


Fig. 9. Air bubbles entrapped in emulsion drops of benzene in water

inversion produced by the difference in the mode of shaking. We must add that foaming shown in fig. 7 is caused by the entrapping of air bubbles in emulsion droplets of benzene as shown in fig. 9. These bubbles go up, forming foam. Such a foam may preferably be called emulsion foam so as to be distinguished from ordinary two phase foam or three phase foam as encountered in the process of flotation.

4. Long chain of bubbles

We have further attempted to produce a long chain of bubbles. As for the bubble chain, *Dewar* (4), using a special glass apparatus, has made a soap bubble chain

Fig. 10. Chain of bubbles of aqueous alkyl benzene sulfonate

31 cm long, but we have succeeded to produce a longer bubble chain extending as long as 100 cm as shown in fig. 10, using a simple glass apparatus as shown in fig. 11.

In this figure, *A* is a glass tube which has an inner diameter of about 5 mm and a neck at about 1 cm from its lower end. *B* is also a glass tube containing a foam liquid which gradually flows down through a capillary tube and along the wall of the tube *A*. *C* is a rubber tube attached to a glass tube. *D* is a ground glass piston. So, we can supply an appropriate amount of air to *A* intermittently, if we repeat "closing *C* and pushing *D*" and "opening *C* and withdrawing *D*" alternately. Thus, the liquid flowing down and temporarily held at the neck of the tube *A* is blown into a bubble, and under suitable velocities of air and liquid flow, successive bubbles are produced which form a chain suspending from the tube *A*. The liquid used was an aqueous solution containing 1% of alkyl benzene sulfonate, 1% of sodium sulfate, and 2% of gelatin, all in weight percent.

Summary

(1) Photographs of two foaming systems of aqueous saponin and butyl alcohol were shown. The height of the foam of the former is less but its life is longer than those of the latter. Two factors are affecting foaming, namely, foam producing power and foam stability.

(2) Two defoaming systems were shown. Foam produced in an aqueous saponin solution is quickly extinguished by the addition of butyl alcohol drop,

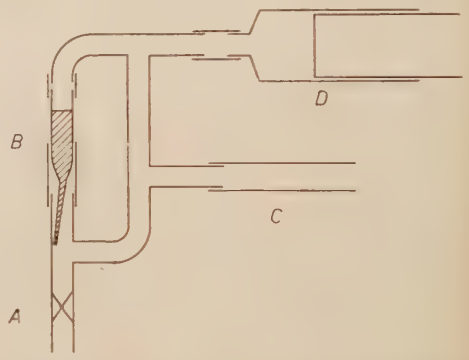


Fig. 11. Apparatus for producing bubble-chain
A. bubbling tube bearing a neck portion – B. reservoir and feeder of bubble solution – C. rubber tubing for air intake – D. glass piston

while the whole solution foams better than before when it is shaken again. The effect of silicone oil for the aqueous saponin foam is just reverse. We can conclude that the action of the antifoamer consists, too, of two factors: foam preventing action and foam breaking action.

(3) Photographs of a "Foam-nonfoam system", consisting of benzene, acetic acid and water, and separating into two liquid layers are shown. Of two different modes of shaking, the one favors while the other prevents foam formation. The photograph of bubbles entrapped in emulsion droplets is also shown.

(4) Photograph of a chain of bubbles as long as 100 cm was shown, together with a simple glass tube arrangement to produce it.

Zusammenfassung

1. Es sind zwei Schaumsysteme von wässerigen Lösungen des Saponins und Butylalkohols photographisch gezeigt. Beim Saponin ist die Schaumhöhe geringer, die Schaumdauer aber beträchtlich länger. Man erkennt daran, daß es zwei Faktoren gibt, die die Schaumbildung beherrschen, nämlich die Schaumfähigkeit und die Schaumbeständigkeit.

2. Es sind weiter zwei schaumzerstörende Systeme gezeigt. Der in wässeriger Saponinlösung hergestellte Schaum ist bei Zusatz von einem Tropfen Butylalkohol leicht zu zerstören, während die ganze Lösung, wenn sie wieder geschüttelt wird, stärker schäumt. Die Wirkung des Silikoneschaumzerstörers auf die Sapo-

ninlösung ist ganz entgegengesetzt. Man kann daher sagen, daß auch in diesem Falle zwei Faktoren betrachtet werden müssen, um die Wirkung des Antischäumers zu charakterisieren: die schaumzerstörende und die schaumverhindernde Wirkung.

3. Ferner wird ein „Schaum-Nichtschaumsystem" beschrieben, das aus Benzol, Essigsäure und Wasser besteht und in zwei flüssige Phasen getrennt ist. Von zwei verschiedenen Arten des Schüttelns wirkt die eine schaumbildend und die andere -verhindernd. Die im Emulsionstropfen eingeschlossenen Blasen sind photographisch festgehalten.

4. Eine fast 100 cm lange Blasenkette läßt sich mit einer besonderen einfachen Glasrohrvorrichtung erzeugen.

References

1) *Bartsch, O.*, Kolloidchem. Beih. **20**, 1 (1925). – *Burcik, E.*, J. Colloid Sci. **5**, 421 (1950). – *Dervichian, D. G.*, Z. Elektrochem. **59**, 290 (1955).

2) *Ross, S.*, and *J. W. McBain*, Ind. Eng. Chem. **36**, 570 (1944). – *Gunderson, L. O.*, and *W. L. Denman*, Ind. Eng. Chem. **40**, 1363 (1948). – *Ross, S.*, J. Phys. Colloid Chem. **54**, 429 (1950).

3) *Sasaki, T.*, Bull. Chem. Soc., Japan **14**, 107 (1939).

4) *Dewar, J.*, Proc. Roy. Inst. Gt. Brit. **22**, 359 (1918).

Aus dem Labor für Hochpolymere an der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Zeiteffekte bei Spreitung von Ölsäure

Von F. Krum u. F. H. Müller

Mit 4 Abbildungen in 8 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 20. Mai 1958)

Ölsäure gilt als eine der Standardsubstanzen bei Spreitungsuntersuchungen. Die Substanz bildet flüssige Filme, das Schubflächendiagramm wird demgemäß als reversibel betrachtet. Das heißt, der Verlauf des Schubes bei Kompression fällt mit dem bei Expansion zusammen. Bei starker Kompression geht die Monoschicht in eine Multischicht über, so daß konstanter Sättigungsschub auftritt. Bei Expansion baut sich die Multischicht wieder zu einer Monoschicht ab.

Schon länger jedoch gibt es Hinweise dafür, daß bei hoher Kompression der Oberflächenschub der Ölsäure zeitlich absinkt. *A. Marcelin* z. B. (1) gibt an, daß der Oberflächenschub im Verlauf von 10 Min. von 40 dyn/cm auf etwa 13 dyn/cm abfällt und erst dann konstant bleibt. *E. Fahir* (2) berichtet, noch etwas früher, über zeitliche Veränderung der Schubflächenisothermen während der ersten 10 Min. nach der Spreitung. So müßten also irgendwelche Veränderungen ablaufen, eventuell auch Änderungen in der Substanz.

Diese älteren Messungen beruhen noch auf der „Punkt-für-Punkt"-Methode. Die heute entwickelte mit Registrierung arbeitende Technik erleichtert Einblicke in Zeiteffekte. Daher seien hier einige Beobachtungen kurz referiert.

Anläßlich unserer Untersuchungen an Hochpolymeren und an Mischfilmen von Hochpolymeren mit niedermolekularen Substanzen (3) fanden auch wir für Ölsäure entgegen unserer Erwartung ein nicht vollkommen reversibles Verhalten (Abb. 1).

Während für kurze Zyklen und vor allem bei niederen Kompressionen das Schubflächendiagramm reversibel bleibt, tritt für das Fahren von großen Zyklen bis zum Sättigungswert und zurück eine erhebliche „Hysterese" (4) auf:

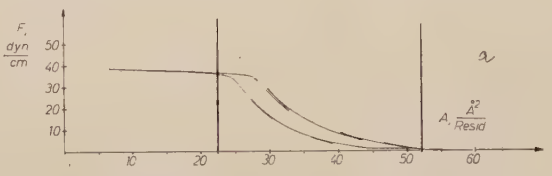


Abb. 1. Schubflächen-Isotherme von Ölsäure mit kleinen zwischengeschalteten Entlastungen (Schubgeschwindigkeit der Barriere $v = 11$ cm/min. Zeit eines Zyklus = 9,5 min) Flächenverkleinerung 109 cm²/min

Die Expansionskurve liegt stets niedriger als die Kompressionskurve. Es lag nahe, für den vollen Zyklus die umschriebene Fläche zwischen Kompression und Expansion als Funktion der Zeit zu untersuchen. Abb. 2 gibt die Diagramme für steigende Zeiten bei gleicher aufgespreiteter Menge. Abb. 3 stellt die umfahrenen Flächen, kurz als Hysterese-Flächen bezeichnet, als Funktion der Zeit dar.

Während bei dieser Versuchsserie für jede Kurve Ölsäure neu gespreitet wurde, ist in Abb. 4 dargestellt, wie die Registrierung bei periodischer Wiederholung der Kompression und Expansion bis zu jeweils sehr kleinen Flächenwerten abläuft. Die nächstfolgende Kompressionskurve ist jeweils praktisch identisch mit der vorangehenden Expansionskurve.

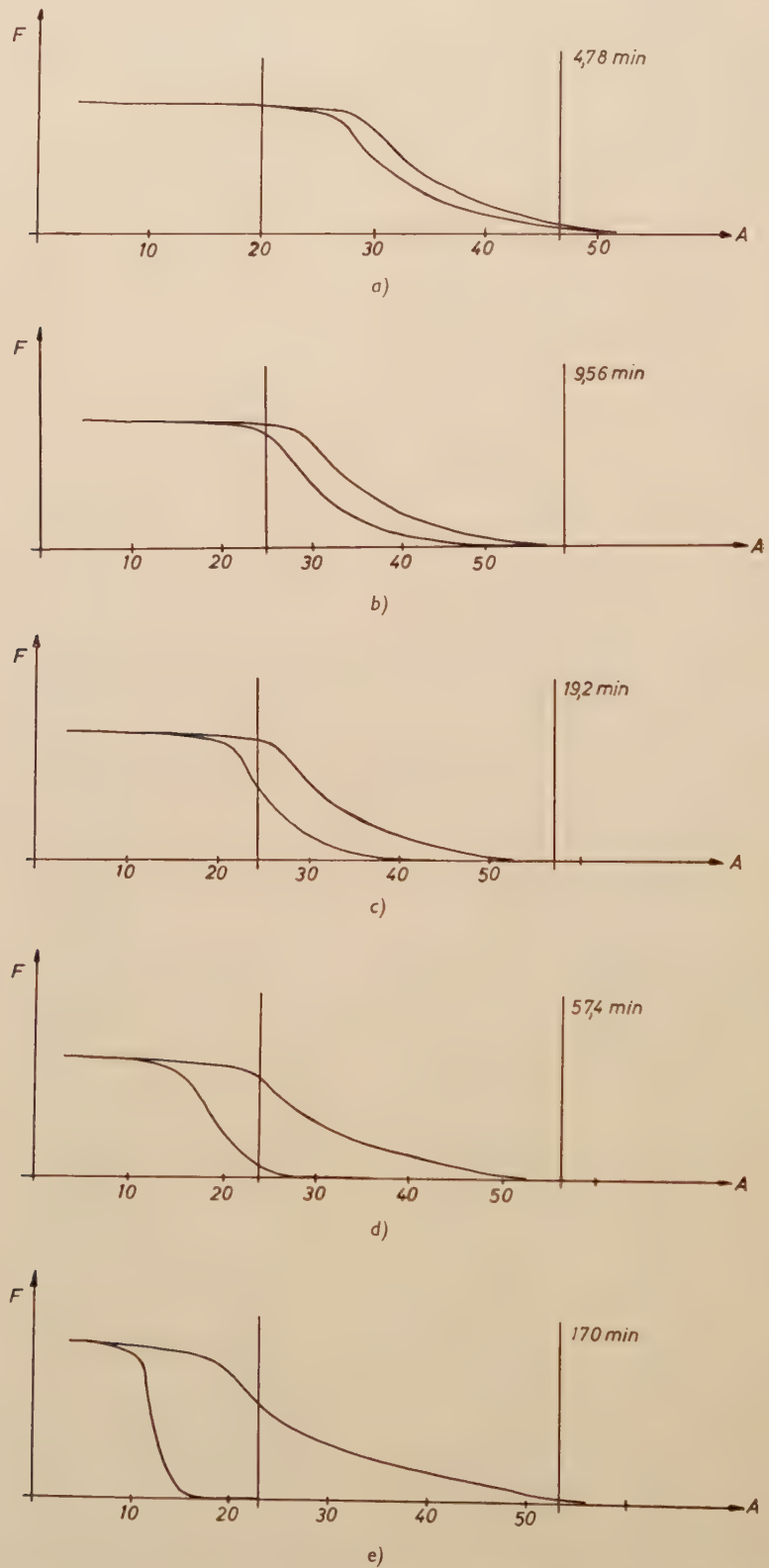


Abb. 2a–e. F/A-Isothermen von Ölsäure (Kompressionskurven oben, Expansionskurven unten; Versuchsdauer variiert von 4,78 bis 170 Min.) Flächen in Å²/Molekül

Man wird sich fragen, ob es überhaupt Substanzen von vollkommen reversiblen Verhalten bei Spreitung gibt. Im Bereich der Hochpolymeren wurden für Polyvinylazetat, Polyvinyläther und Polyacrylsäureäthylester tatsächlich vollkommen zeitunabhängige Verhältnisse gefunden (5). Auch im

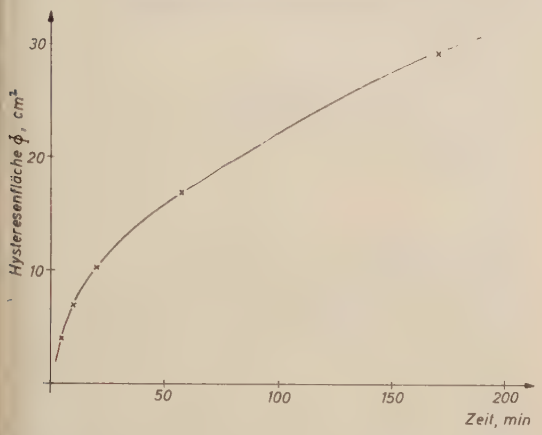


Abb. 3. Zunahme der „Hystereseflächen" bei Olsäurefilmen mit der Versuchsdauer. (Jeweils gleiche Menge gespreitet)

Diagramm der Stearinsäure als Substanz, die einen festen Film bildet, sind die Verhältnisse erst dann irreversibel, wenn der Kollapspunkt bei der Kompression überschritten wird, ein Verhalten, daß mit der Schollenbildung offenbar leicht verständlich ist.

Marcelin (1) hat aus dem Druckabfall auf eine Abwanderung von Ölsäure in das Wasser geschlossen, die nur oberhalb eines gewissen Mindestflächenschubes von etwa 12 dyn/cm erfolgt. Der Zusammenfall von Expansion und vorausgehender Kompression in Abb. 4 und die Tatsache, daß der kleine Zyklus im Gebiet großer Flächen bei Abb. 1 streng reversibel ist, der im Gebiet höherer Kompression jedoch schon Andeutungen einer Nichtreversibilität zeigt, scheint diese Deutung zu unterstützen.

Nach *Ralston* und *Hoerr* (6) beträgt die Löslichkeit von Ölsäure bei 20 °C – unsere Versuche wurden bei dieser Temperatur ausgeführt – $3 \cdot 10^{-3}$ g/l in Wasser. Die bei Beginn der Versuche in Abb. 2 und 4 gespreitete Substanzmenge betrug $5{,}4 \cdot 10^{-5}$ g. Nach etwa einer Stunde war – falls man versuchsweise die Deutung von *Marcelin* als richtig unterstellt – jeweils die Hälfte dieser Ölsäuremenge, wie sich aus dem Verschieben des „Fußes" der Kurven abschätzen läßt, abgewandert. Die Langsamkeit dieses Vorgangs läßt auf eine beträchtlich hohe Aktivierungsenergie für den Übergang einer Molekel aus der Grenzfläche in die Lösung schließen, die außerdem stark vom Oberflächenschub abhängig sein muß.

Extrem hohe Werte der Aktivierungsenergie für den Übergang aus dem Film in die Lösung fand *Katchalsky* (7) für Hochpolymere. Eine Abschätzung der Aktivierungsenergie wäre für den vorliegenden Fall der Ölsäure dann möglich, wenn die Abwanderung als Funktion verschiedener Temperaturen der Spreitungsunterlage gemessen worden wäre.

Eine andersartige Abschätzung könnte naheliegen: Wenn ein Ölsäuremolekül die Monoschicht durch Abwanderung in das Substrat verläßt, dann wird bei einer Schubkraft von $F = 40$ dyn/cm und einem Flächenbedarf des Moleküls $dA = 10$ Å² als Arbeit $F\,dA$ in Höhe von $4 \cdot 10^{-14}$ erg/Molekül beim Nachrücken des Films geleistet. Der Wert von kT bei 20 °C liegt bei etwa $5 \cdot 10^{-14}$ erg. Die Kompression des Filmes vermag demnach den Übertritt von Molekülen aus der

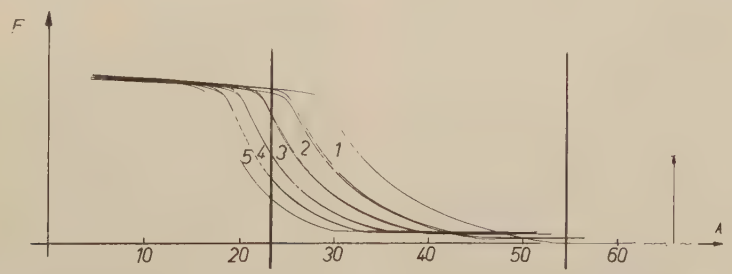


Abb. 4. Verschiebung der „Hystereseschleifen" von Ölsäure bei Wiederholungen des gesamten Verformungszyklus. Der Expansions- und Kompressionsweg zweier aufeinander folgender Zyklen fallen jeweils zusammen. Gesamtversuchsdauer 60 Min. (Die Nullinie für den Schub stieg während der Versuchszeit leicht entsprechend der Hebung des Fußes an)

Monoschicht in das Substrat bei hohem Schub schon so weitgehend zu erleichtern, daß der bei großen Flächenwerten und geringen Schüben noch sehr unwahrscheinliche

Vorgang bei hohen Schüben entsprechend häufiger wird.

Die hier berichteten Effekte an Filmen mit Ölsäure waren Nebenergebnisse bei Versuchen in anderem Zusammenhange (8). Wir möchten uns deshalb hier auch auf keine Deutung festlegen. Es kann sein, daß die gespreitete Substanz infolge der Unvermeidbarkeit von geringen Spuren von Verunreinigungen, Umsetzprodukten, das Verhalten zeigt. Es kann auch sein, daß eine Substanz, vor allem eine mit einer Doppelbindung, als Monoschicht extrem empfindlich z. B. gegenüber Sauerstoff wird und somit eine chemische Instabilität Ursache für die Hysteresen ist. Man muß die Experimente ergänzen durch Versuche mit inertem Gas und reinem Sauerstoff über dem Trog, ebenso aber auch unter Verwendung einer gesättigten wässerigen Ölsäurelösung anstelle des reinen Wassers als Trägerflüssigkeit im Trog.

Zusammenfassung

Anläßlich anderweitiger Untersuchungen wurden mit einer registrierenden *Langmuir*waage Zeiteffekte an Monofilmen der Ölsäure festgestellt. In der Literatur sind an älteren Punkt-für-Punkt-Messungen derartige Zeiteffekte schon frühzeitig erwähnt, ohne daß nach unserem Wissen sie weiter Gegenstand ausführlicher Untersuchungen waren.

Diese Zeiteffekte sind auffällig, da mindestens unter gewissen Hochpolymeren Substanzen vorhanden sind, die vollkommen zeitlich stabile Filme geben und sich reversibel komprimieren und expandieren lassen.

Eine Deutung ohne weitere modifizierte Experimente läßt sich nicht geben.

Schrifttum

1) *Marcelin, A.*, Oberflächenlösungen (Dresden und Leipzig 1933).

2) *Fahir, E.*, J. Chim. Phys. **27**, 471 (1930).

3) *Krum, F.* und *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **155**, 119 (1957).

4) Hysterese (Anm. Diese Bezeichnung sei hier der Kürze halber für das Umfahren einer Fläche bei Kompression und Expansion verwendet).

5) *Krum, F.*, Kolloid-Z. **153**, 47 (1957) sowie *Müller, F. H.* u. *K. Huff*, Kolloid-Z. **129**, 49 (1952).

6) *Ralston* und *Hoerr*, Oil and Soap **19**, 126 (1942).

7) *Katchalsky, S.* and *J. Miller*, J. Phys. and Colloid Chem. **55**, 1182 (1951).

8) *Müller, F. H.* u. *F. Krum*, Kolloid-Z. **154**, 29 (1957).

From the Tokyo Institute of Technology Meguro, Tokyo (Japan)

Effects of Fillers on Residual Stresses in Coatings

By Yukihiko Inoue and Yonosuke Kobatake

With 12 figures

(Received May 16, 1958)

I. Introduction

Whenever polymer films are formed on solid surfaces from dopes or molten resins by means of coating, dipping or casting, it is difficult to avoid the residual stresses due to the differential contraction or expansion between the film and base material. In practice such residual stresses not only affect the adhesion stability of coated films on solid surfaces or the adhesive strength of bonded structures (1), but are also apt to induce some anisotropy of the film structure which would remain even after the film was isolated from the solid surface. Furthermore, it is to be expected that the anisotropy of the film properties would be increased when a film contains fillers, especially those which are asymmetrical such as talc, graphite and aluminium powder, since the flake- or leaf-like particles would tend to align themselves in a laminated structure during the film formation, and since the residual stresses around the filler particles would be very difficult to eliminate completely by annealing.

The authors intended to pursue the cause of the internal strains in coated films, especially those containing fillers, in order to elucidate the relation between the residual stresses and the adhesive strength.

II. Experimental

1. Preparation of Specimens

As a typical thermosetting coating material characterized by a strong shrinking property on curing, the mixture (3 : 7) of butylated melamine resin and soya oil modified alkyd resin was used. By blending the clear vehicle with the highly filler-loaded one, a series of paints with different filler contents was prepared. The fillers employed can be classified roughly in two groups in the basis of particle shape: rutile titanium oxide with spherical shape and talc and graphite with flake-like shape.

A convenient way to prepare the film specimens is as follows: Two pieces of thin aluminium blade of equal size ($10 \times 160 \times 0.15$ mm) are lapped over closely with a drop of mineral oil as tacky agent. Several coatings of a paint are applied on both surfaces of a lapped blade with a light baking between each coating. After thoroughly dryed, the coated blade is finally baked about three hours at 120°C. This composite blade can be easily splitted into two parts by removing the excess material projected out from the edges of the metal base by a sharp razor. In the course of this operation, it will be seen that the result-

ing one-side coated blades spontaneously bend into an arc respectively. From each blade, the film is peeled off with ease from the base metal by buckling the latter gradually from the one end of it. The isolated film is annealed about one hour at the baking temperature (enough above the second order transition point of the resins). The film specimens prepared by such a way were used for measuring the rheological properties and the thermal expansion coefficients.

The specimen for measuring the static *Young*'s modulus was made by coating both sides of an aluminium blade (15 × 160 × 0.15 mm) in a similar way as mentioned above. After baking, the coated blade itself was put into the bending test (see § II–3). For drying or baking the coated blades it is convenient to rest them on needles attached in two parallel lines on wooden frame.

2. Measurement of Residual Stresses

The metal blade whose one side was coated ought to bend into an arc of circle due to the contraction of the coated film. As already derived by the authors (2), the contractive force P is given by the following equation.

$$P = \frac{E_2 b h_2^3}{12} \cdot \frac{1}{\varrho H} \cdot F(m, n)\,, \qquad [1]$$

where b the width of the blade, E_i, h_i the *Young* moduli and the thicknesses of the coated film ($i = 1$), and the base metal ($i = 2$) respectively, $m = E_1/E_2$, $n = h_1/h_2$, $H = h_1 + h_2$, ϱ radius of the curvature. $F(m, n)$ is given by

$$F(m, n) = \frac{[(1 - mn^2)^3 (1 - m) + \{mn(n + 2) + 1\}^3 + m(mn^2 + 2n + 1)^3]}{(1 + mn)^3}\,. \qquad [2]$$

Therefore, we can evaluate the magnitude of the average residual stress $p = P/bh_1$ from Eqs. [1] and [2] provided the static *Young* moduli of both components are known.

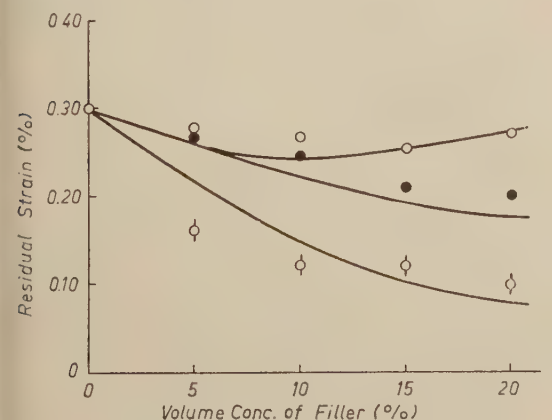


Fig. 1. Effect of fillers on residual stress

The observed residual stresses of melamine-alkyd system are shown in fig. 1, in which the stresses are plotted against the volume fractions of the fillers. It is noticeable that the tendency of increasing the residual stress with the increase of the filler content markedly weakens as the shape of filler becomes more asymmetric. Such a reduction of the residual stresses is of course very favorable for the stability of adhesive bond.

3. Measurement of Static Young's Modulus

A two-sides coated blade was supported at its quartered positions by two knife edges located in parallel position apart l (= 80 mm) each other, and the deflection δ at the middle point caused by the load W on the two free ends was measured by microscopic micrometer. Since the radius of curvature in a uniform bending is given by

$$\varrho = l^2/8\,\delta + \delta/2\,, \qquad [3]$$

the *Young* modulus of the coated film is evaluated as

$$E_1 = \frac{12}{b(H^3 - h_2^3)} \{W t \varrho - (W t \varrho)_0\}, \qquad [4]$$

where t is the distance between the knife edge and the nearest fulcrum of the load, $Wt\varrho$ is the flexural rigidity of the coated blade, and $(Wt\varrho)_0$ is that of the metal blade alone. The other notations are equal to those employed in Eq. [1], but $h_1 = H - h_2$ is the sum of the thicknesses of coated films on both sides, which are assumed to be equal.

The observed *Young*'s moduli of the melamine-alkyd systems are plotted against the filler content in fig. 2. It is seen that the increase of *Young*'s modulus with filler

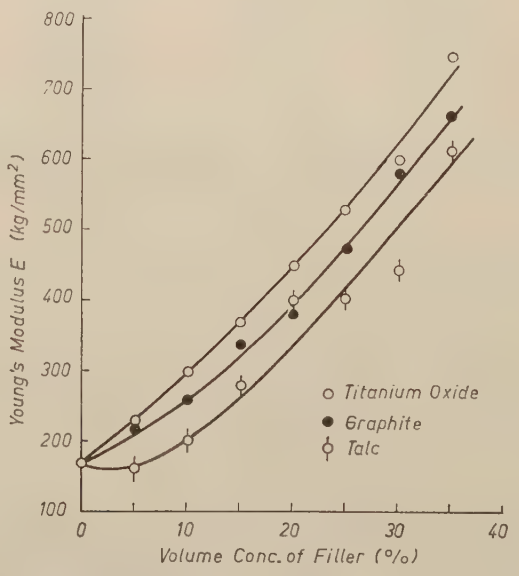


Fig. 2. Effect of fillers on static *Young*'s modulus

loading becomes intensive as the shape of filler particles becomes anisotropic.

4. Measurement of Rheological Properties

The temperature dependency of the modulus of rigidity and the logarithmic de-

crement of the isolated film specimens have been measured by a free torsional oscillation method.

In the calculation of the rigidity modulus of a thin film strip, the effect of the tensile stress which acts as a couple should be taken into account.

Consider a specimen held vertically by fixing its upper end and hanging an inertia bar in a horizontal position at its lower end. The couple which the specimen exerts upon the bar is given by

$$M = {}^1/_3 \cdot G b h^3 \theta \, (1 - 0.63\, h/b)\,, \qquad [5]$$

where G is the modulus of rigidity, b, h are width and the thickness of the specimen, and θ is the twisting angle of the specimen per unit length. In the above equation, the term in the bracket is the correction for the thickness of the specimen. With the decrease of the thickness, this correction term approaches to unity, while the additional couple due to the differential strain in the axial direction and that due to the tensile

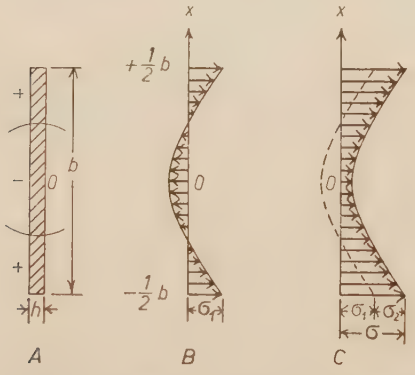


Fig. 3. Schematic diagram of axial stress distribution in cross section of specimen; (b) Stress due to twist σ_1, (c) Direct tensile stress σ_2 caused by inertia bar is superposed on σ_1

stress caused by the weight of inertia bar becomes significant. Corresponding to the change of the length of longitudinal filaments with the twist, there happens at any cross section the compressive stresses in the region as schematically shown in fig. 3a, and the distribution of the stresses becomes as in fig. 3b. Let the sign convention and the direction of the coordinate system be as indicated in fig. 3b. The stress in the longitudinal direction is given by

$$\sigma_1 = {}^1/_2 \cdot E\, \theta^2 \, (x^2 - b^2/12)\,. \qquad [6]$$

where E is *Young's* modulus. By superposing the tensile stress σ_2 caused by inertia bar upon σ_1, the stress distribution should become as in fig. 3c. Since the resultant stress $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ acts along the longitudinal direction of the deformed specimen, which inclines at an angle θx against the central axis, it induces the following couple

$$\int_{-\frac{1}{2}b}^{+\frac{1}{2}b} \sigma h \theta x^2 dx = \frac{1}{360} E h \theta^3 b^5 + \frac{1}{12} \sigma_2 \theta b h^3\,, \qquad [7]$$

where $\sigma_2 = Wg/bh$, W is the mass of the inertia bar and g is the acceleration constant of the gravity. Accordingly, the general equation for the moment of couple is given as follows.

$$M = \frac{1}{3} G_0 \theta h b^3 \left\{(1 - 0.63\, h/b) + \frac{1}{120}\left(\frac{E}{G_0}\right)\left(\frac{b}{h}\right) b^2 \theta^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{\sigma_2}{G_0}\right)\left(\frac{b}{h}\right)^2\right\}. \qquad [8]$$

In the above equation, however, because of the twisting angle θ is very small in practice, the second term in the bracket can be safely neglected. Now, the angular acceleration of the bar towards its equilibrium position at any time is M/I, where I is the moment of inertia of the bar, and the period of the oscillation is $T = 2\pi/(\text{angular acceleration per radian})^{1/2}$, hence we obtain

$$G_0 = \{12\pi^2 I l/b h^3 T^2 - {}^1/_4 \cdot \sigma_2 (b/h)^2\}/(1 - 0.63\, h/b). \qquad [9]$$

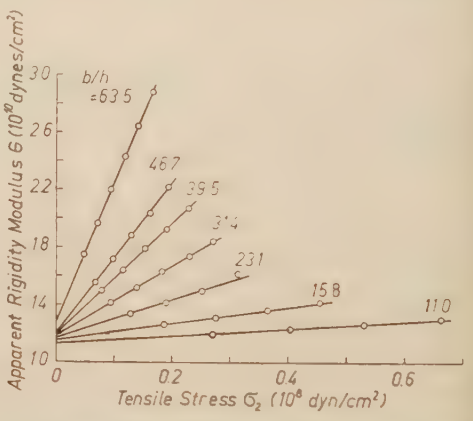


Fig. 4. Effect of tensile stress σ_2 on apparent modulus of rigidity $G = 12\pi^2 I l/b h^3 T^2$ for cellulose nitrate film in trade ($h = 0.20$ mm)

Fig. 4 illustrates the effect of tensile stress σ_2 on the apparent rigidity modulus $G = 12\pi^2 I l/b h^3 T^2$ experimented with the cellulose nitrate films in trade. In these test, the tensile stress σ_2 was varied without large change in the moment of inertia by adjusting the additional load given just below the centre of gravity of the inertia bar. It is found from these data that the corrected moduli $G_0 = G_\sigma = 0/(1 - 0.63h/b)$, where $G_\sigma = 0$ are the limiting values corresponding to σ_2 equal zero, well coincide with each other within the experimental error provided that h/b does not exceeds 50.

The viscosity coefficient can be calculated, using the logarithmic decrement λ, by

$$\eta = 12\, I\, l\, \lambda/b\, h^3\, T\,. \qquad [10]$$

The second order transition point T_g of a resin can be determined as the temperature corresponding to the maximum point of the logarithmic decrement v.s. temperature curve. In connection with the present method, a modified one suitable for heat-softening resins is described in appendix.

Since the peculiar effect of fillers was observed in the melamine-alkyd system as described below, the properties of the cured

epoxy resin[1])-titanium oxide films have been also surveyed for comparison. The epoxy resin is characterized by a very low shrinkage on curing in a sharp contrast to melamine-alkyd resin. The experimental results on the

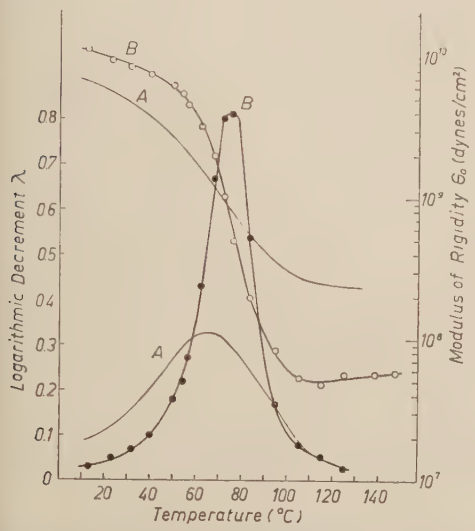


Fig. 5. Rigidity modulus and logarithmic decrement of two clear vehicles, (a) Melamine-alkyd (3 : 7) resin (b) Epoxy resin with triamine hardner

rigidity moduli and logarithmic decrements concerning the clear vehicles are plotted in fig. 5. Although the transition points of two resins do not differ markedly, the melamine-alkyd resin shows a wider transition range

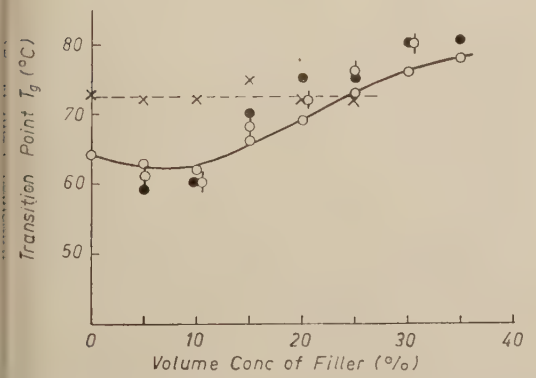


Fig. 6. Effects of fillers on transition points of cured resins. Following fillers are used, ○: titanium oxide, ●: graphite, ♀: talc for melamine-alkyd system; ×: titanium oxide for epoxy resin system

followed by lower moduli below the transition point, and higher ones above the transition point as compared with the epoxy resin. Among the effect of fillers on rheological properties of resins, that on the transition point is noticeable: as shown in fig. 6 the transition points of epoxy resin do not change appreciabily by filler loading, while those of the melamine-alkyd system once decrease and then increase with the increase of filler contents. In the latter case, first depression of transition points may be ascribed to the hinderance of curing due to the adsorption of acidic groups which act as a catalyzer by filler particles but the reason why the transition points again increase at the region of a higher filler contents is rather obscure.

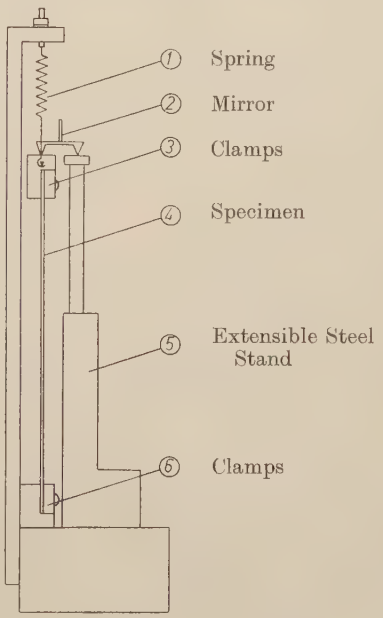


Fig. 7. Schematic diagram of apparatus for measuring linear expansion of film specimen

5. *Linear Expansion Coefficients*

The linear thermal expansibility of annealed film specimens has been measured by the difference method using a steel bar as the standard, in which difference in length between the steel bar and the specimen was magnified by means of an optical lever and was traced by telescope and scale method. The schematic diagram of the apparatus is shown in fig. 7. The thermal expansion coefficient α of the specimen was calculated by the following equation

$$\alpha = \frac{S}{2l\Delta t} \cdot \frac{\delta}{L} + \frac{l_0}{l}\alpha_0 , \qquad [11]$$

where δ is the difference in the reading on the scale due to the temperature rise Δt, L is the distance between the scale and mirror, S is that between the points of the end legs of the mirror, l_0 and l are the initial length of the steel and the specimen respectively, while α_0 is the linear thermal expansion coefficient of the steel ($= 1.1 \times 10^{-5}$/°C). To keep in step with the experiments

[1]) Epikote Nr. 828 (Shell Chem. Co. Ltd) with 10% of diethylene triamine hardner.

on residual stresses, the measurement of the thermal expansibility was started from an ordinary temperature and humidity (20°C and 65% relative humidity).

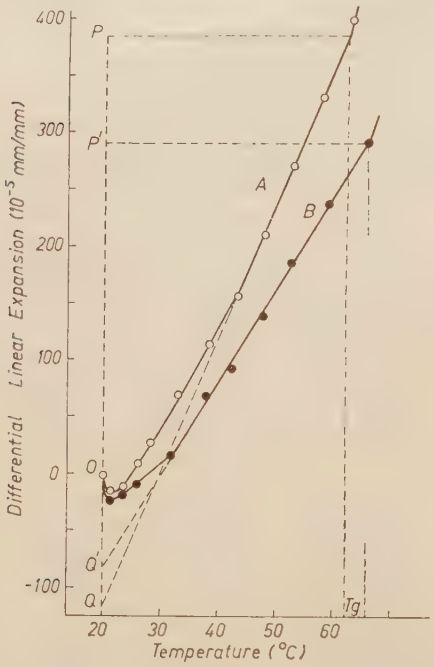


Fig. 8. Examples of thermal expansion curves of melamine-alkyd films. (A) without filler (B) 15 volume % of TiO_2

As illustrated in fig. 8 the scale readings first decrease and then increase through minimum with the rise of the temperature. It is sure that in the initial region showing the minimum curve a strong contraction due to the desorption of moisture may proceed together with the thermal expansion. Accordingly, the true thermal expansion coefficient must be sought from the slope of the linear part of the curves, where the desorption of the moisture is being already completed. The apparent expansion *OP* in fig. 8 corresponds to the residual strains measured at an ordinary temperature and humidity, and the imaginary reading *OQ* sought by extrapolating the linear part (fig. 8) means the expansion due to the sorption of moisture for a dry specimen.

The linear thermal expansion coefficients of the melamine-alkyd-filler systems are plotted in fig. 9. In contrast to a normal behavior of the spherical filler such as titanium oxide, where the theoretical values calculated from the component well coincide with the observed ones, the extraordinary small expansion coefficients are observed for films containing anisotropic filler such as graphite and talc. Since no such an abnormality was observed in the volumetric expansion measured by dilatometer, the cause of the

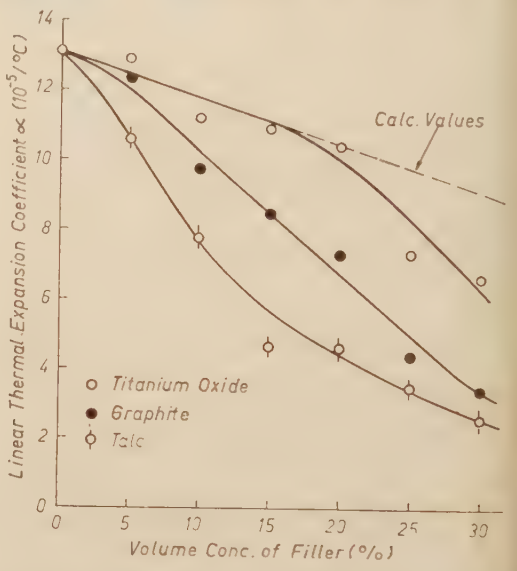


Fig. 9. Effect of fillers on linear thermal expansion of melamine-alkyd (3 : 7) resin films below the second order transition points

anisotropies in the linear expansion specific to the films containing talc and graphite may be attributed to a laminated structure of filler particles. This is the reason why the residual stresses are exceedingly small in

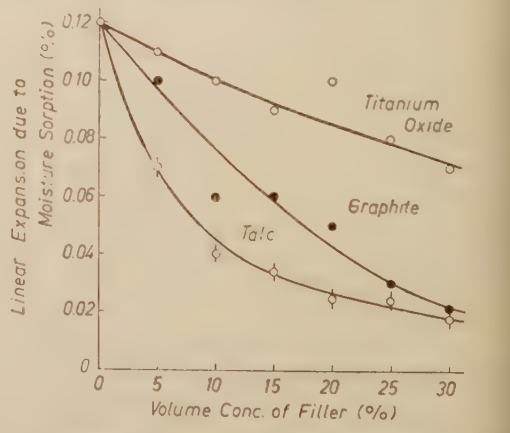


Fig. 10. Effect of fillers on linear expansion due to moisture sorption at ordinary temperature and humidity

coatings containing such fillers. Furthermore, as shown in fig. 10, the effect of fillers on the linear expansion due to moisture sorption much resembles to that on the thermal expansion (fig. 9).

II. Discussion of the Results

The cause of the residual stresses may be ascribed to the restraints of the free shrinkage at the film-solid interface. Among the factors which induce the shrinkage: desorption of moisture, evaporation of solvent, curing of resin and cooling after completing the cure, the last two are coming into question for thermosetting coating materials. From the temperature dependency of the elastic modulus it is suggested that the intensity of internal stresses is governed chiefly by the magnitude of the thermal stresses below the transition point, and that thermal strains occuring above the transition point are easily frozen into the strong cohesive structures which develop during the latter stage of cooling. Moreover, it should be borne in mind that the internal stresses are relieved in some degree by the sorption of moisture. In fact the linear contraction of the cured melamine-alkyd-titanium oxide coatings is $0.2 \sim 0.3\%$ when peeled off from the base surfaces, in contrast to the $1.5 \sim 2.0\%$ shrinkage of the isolated films which were annealed at the baking temperature. Hence the total recovery amounts to $1.7 \sim 2.3\%$. In the above pairs of numerical values the larger corresponds to the highly filled films, the smaller to the clear films. Such phenomena may be explained as follows: Consider the clear film ($T_g = 63\,^\circ$C, $\alpha = 131 \cdot 10^{-6}/^\circ$C below the transition point, and $\alpha = 213 \cdot 10^{-6}/^\circ$C above the transition point), which was isolated from aluminium strip ($\alpha_0 = 24 \cdot 10^{-6}/^\circ$C) and annealed at 120 °C. Let the room temperature be 20 °C. Then the thermal strains $\varepsilon_t = \Delta\alpha \Delta t$ can be calculated as:

$$(63-20) \cdot (131-24) \cdot 10^{-6} \cdot 10^2 = 0.46\% \text{ (below } T_g)$$
$$(120-63) \cdot (213-24) \cdot 10^{-6} \cdot 10^2 = 1.08\% \text{ (above } T_g)$$
$$1.54\% \text{ in total.}$$

Subtracting the linear expansion ($\varepsilon_H = 0.12\%$) due to the sorption of moisture from the above value, we obtain the apparent recoverable strain as 1.42%, which is about 0.9% smaller than the observed recovery. This difference may be ascribed to the curing strain, although it appears to be somewhat smaller than the dimensional change corresponding to the free shrinkage of resin on curing.

To check the data on the instantaneously recoverable strains at room temperature in more detail, the residual strains of melamine-alkyd system corresponding to the contractive force, $P = pbh_1$:

$$P\left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1 h_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2 h_2}\right) = \Delta\alpha \cdot \Delta t \qquad [12]$$

are evaluated by putting $\nu_1 = 0.4$, $\nu_2 = 0.34$ and $E_2 = 7.2 \cdot 10^5$ Kg/cm², and compared with the apparent thermal strains below the transition point ($\Delta\alpha \cdot \Delta t$ minus linear expansion due to the moisture gain). Strictly, the thermal strain should be expressed in the integral form, $\int_{T_0}^{T_s} \Delta\alpha \, dt$, where T_s is the temperature at which the stress $E(t)\,\Delta\alpha\, dt$ becomes significant compared to the integral stress developed from T_s to T_0[1]). Accordingly, T_s, need not agree with the glass transition point, T_g, measured by dynamic

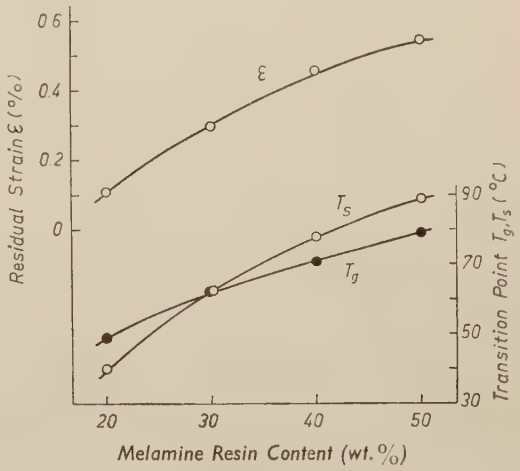


Fig. 11. Effect of melamine resin content on residual strain $\varepsilon = P[(1-\nu_1^2)/h_1 E_1 + (1-\nu_2^2)/h_2 E_2]$ and transition points T_g, T_s of clear vehicles. T_s is calculated by $T_s = T_0 - (\varepsilon + \varepsilon_H)/E_1 \Delta\alpha$, where ε_H is the linear expansion due to moisture sorption and E_1 is *Young*'s modulus at room temperature

or other methods. So long as the 3:7 blend of melamine and alkyd resin is maintained T_g may be safely used in place of T_s as seen in fig. 11, although T_s is lower than T_g for softer films containing less melamine resin, for harder films the converse is observed to be true. Very satisfactory results were also obtained by putting $T_s = T_g$ for 3:7 melamine-alkyd-filler systems as illustrated in fig. 12.

Similar analysis likewise succeeded in many other polymer systems such as epoxy resin-titanium oxide and phenolic resin-polyvinylbutyral blend systems etc.

[1]) On the same time, for an appreciable change in the curvature of coated blade, the static *Young*'s modulus of the coating should be about one hundredth of the base metal.

With respect to the thermal stresses around filler particles, the stress analysis based on the theory of elasticity predicts the

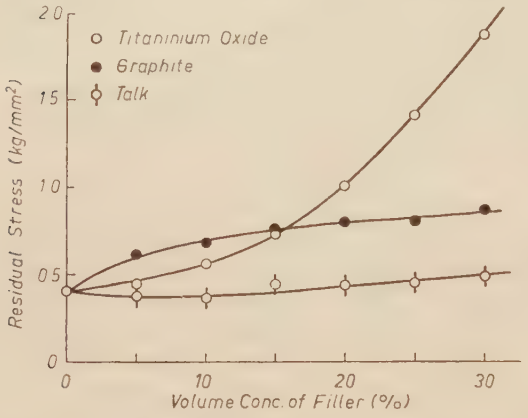


Fig. 12. Comparison of observed residual strains (○: titanium oxide, ●: graphite, ϕ: talc) with calculated values from the data on thermal expansion and expansion due to moisture sorption (solid lines)

existance of two dimensional tensile stresses in the tangential direction and a compressive one in the radial direction. Since these stresses should decrease with rising temperature, the thermal expansion in the tangential directions are canceled with the release of the tensile stress resulting in a definite decrease in the actual expansion, while the radial expansion should increase with the release of the compressive stress. In the case of films containing a laminated structure of flake-like particles, the thermal expansion therefore proceeds mainly in the direction of the film thickness. This satisfactorily accounts for the exceedingly small linear thermal expansion coefficients of films containing talc or graphite in spite of the fact that no abnormality is observed in the volumetric expansibility as checked by the dilatometric method.

Owing to the lack of sufficient information on the solid-solid dispersion system, it is difficult to suggest a simple explanation on the rise of the second order transition point due to filler loading for the melamine-alkyd system. This problem will be discussed in a forecoming paper after all the pertinent experiments were performed.

Appendix

In the case of thermoplastic resins, it becomes difficult to measure their rheological properties above the transition point because the film becomes too soft to support the inertia bar. In such cases it is convenient as already pointal out by *Oberst* (3) to use the two-sides coated metal strip (with the width 10 mm). Since the load is chiefly supported by the metal strip, the coating does not extend even at a higher temperature. Furthermore, being given the moment of couple which the metal strip exerts upon the bar by $M = 4\pi^2 I/T_0^2$, where T_0 is the period of the oscillation for metal strip alone, the modulus of the coated film can be estimated accurately by the following approximate equation,

$$G = \frac{12\pi^2 I l}{b(H^3 - h_2^3)}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right), \qquad [A\,1]$$

and also the viscosity coefficient is given as

$$\eta = \frac{12 l I}{b(H^3 - h_2^3)}\left(\frac{\lambda}{T} - \frac{\lambda_0}{T_0}\right), \qquad [A\,2]$$

where λ_0 is the logarithmic decrement of metal strip alone. Since $\lambda \gg \lambda_0$, the transition point can be sought simply from λ v.s. temperature curves.

Summary

To elucidate the cause of residual stresses in coatings and adhesives, the effects of fillers on the internal strains, visco-elastic properties, and thermal expansibility of the baked melamine-alkyd resin coatings have been studied.

With increasing filler content, the elastic modulus and the residual stresses increase, while the thermal expansibility decreases. The behavior of the films containing anisotropic fillers such as graphite and talc is worth to notice: Very low residual stresses notwithstanding high elastic modulus are observed. The linear expansibility is exceedingly small in spite of a normal volumetric expansibility. The magnitude of the observed residual strain coincides with that of thermal strain below the second order transition point provided the correction with respect to the extension due to the sorption of moisture is made. In addition, it is deduced that the thermal strain produced above the transition point as well as the hardening strain are frozen in the glassy state.

Zusammenfassung

Um die Ursache der verbleibenden Spannungen in Anstrichen und Klebstoffen zu klären, wurden die viskoelastischen Eigenschaften und die thermische Ausdehnung von gehärteten Melaminalkydharz-Anstrichen untersucht.

Mit zunehmendem Gehalt an Füllstoff nehmen der Elastizitätsmodul und die Restspannungen zu, während die thermische Ausdehnung abnimmt. Bemerkenswert ist das Verhalten der Filme, die anisotrope Füllstoffe wie Graphit, Talk, enthalten: Sehr niedrige Restspannungen bei höherem Elastizitätsmodul werden beobachtet. Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist außerordentlich klein, ungeachtet der normalen Volumenausdehnung. Die Größe der beobachteten Restspannung stimmt mit der der thermischen Spannung unter der Einfriertemperatur überein, vorausgesetzt, daß die Korrektur in bezug auf die der Sorption von Feuchtigkeit zuzuschreibende Ausdehnung angebracht wird. Ferner wird geschlossen, daß die oberhalb der Einfriertemperatur erzeugte thermische Verzerrung, ebenso wie die Härtungsverzerrung im Glaszustand, eingefroren sind.

References

1) *Kobatake, Y.* and *Y. Inoue*, Appl. Sci. Res. A. **7**, 53 (1958); *Inoue, Y.* and *Y. Kobatake*, Appl. Sci. Res. A. **7**, 314 (1958); *de Bruyne, N. A.*, J. Appl. Chem. **6**, 303 (1956).

2) *Inoue, Y.* and *Y. Kobatake*, Appl. Sci. Res. A **7**, 314 (1958).

3) *Oberst, H.*, etal., Acustica **2**, Beiheft 4, 181 (1952).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig, Abt. techn. Physik

Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit makromolekularer Stoffe

Von W. Holzmüller und M. Münx

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juni 1958)

Bei der Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen standen bisher technische Fragen im Vordergrund (1, 2). Die meisten Messungen erstreckten sich über große Temperaturdifferenzen, die Wärmeleitzahl λ stellte einen Mittelwert dar. Diese Untersuchungen waren für Fragen der Wärmeisolierung und des Wärmeschutzes gut geeignet, sagten aber nichts aus über Kristallisation, submikroskopische Risse und Strukturumwandlungen. Molekularkinetische Betrachtungen und Rückschlüsse auf molare Bindungskräfte aus Messungen der Wärmeleitfähigkeit finden wir erst in den neueren Arbeiten, z. B. von *K. Ueberreiter* und Mitarbeiter (3, 4) sowie von *Th. Gast* (5).

Die Frage nach dem Mechanismus der Wärmeleitung ist auch jetzt noch nicht vollständig gelöst. Nimmt man mit *Debye* (6) Wärmewellen als Träger der Wärmebewegung an, so erwartet man, daß sich Temperaturunterschiede mit Schallgeschwindigkeit ausgleichen. Das ist aber durchaus nicht der Fall, auch nicht in den am besten wärmeleitenden Metallen. Die um Größenordnungen geringere, beobachtete Wärmeleitfähigkeit führt zu dem Schluß, daß sich die Wärmewellen immer nur über geringe Entfernungen erstrecken. Wechseln im hochpolymeren Körper Gebiete ungestörter Schallausbreitung, z. B. längs der Fadenmoleküle, und Abschnitte schlechter Schallausbreitung miteinander ab, so werden die Wärmeschwingungen sich immer nur über Bereiche molekularer Dimension ausbreiten. An Inhomogenitäten, Kristallgrenzen, Molekülverknäuelungen erfolgt eine Reflexion und ein allmählicher Übergang der Wärmeenergie auf den Nachbarbezirk. Diese Energieübertragung stärker schwingender, also heißerer Gebiete auf Bereiche mit geringeren Schwingungsamplituden ist mit der Energieübertragung loser gekoppelter Schwinger zu vergleichen.

Wir ersetzen ein durch feste Bindungen gekennzeichnetes Gebiet (kristalliner Bereich, Einzelmolekül) durch eine Feder mit der Masse m und der Steifigkeit c_1 und verbinden diesen Bereich sehr lose unter Benutzung einer kleinen Bindungskonstanten c_2 mit einem Nachbarbereich. Werden durch x_1 und x_2 die räumlichen Lagen der als gleich groß angenommenen schwingenden Massen festgelegt, so gelten für die gekoppelten Schwinger die beiden Gleichungen

$$m \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -c_1 x_1 + c_2 (x_2 - x_1)$$

$$m \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -c_1 x_2 - c_2 (x_2 - x_1) . \qquad [1]$$

Man eliminiert x_2 und findet:

$$m \frac{d^4 x_1}{dt^4} + 2 (c_1 + c_2) \frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{x_1}{m} [(c_1 + c_2)^2 - c_2^2] = 0 .$$

Die Lösung dieser Gleichung mit einer Integrationskonstanten A lautet

$$x_1 = 2 A \cos \left(\sqrt{\frac{c_1}{m}} \left(1 + \frac{c_2}{2 c_1} \right) t \right) \cdot \cos \left(\sqrt{\frac{c_1}{m}} \frac{c_2}{2 c_1} t \right) . \qquad [2]$$

Dabei wurde von der Voraussetzung $c_2 \ll c_1$ Gebrauch gemacht.

Es tritt eine mit der Frequenz $\sqrt{\frac{c_1}{m}} \cdot \frac{c_2}{2 c_1}$ modulierte Schwebung auf. So vergeht größenordnungsmäßig die Zeit $\pi c_1 \sqrt{\frac{m}{c_1}} \Big/ c_2$, bis die Schwingungsenergie von einem Gebiet zum nächsten über eine durch c_2 gekennzeichnete lockere Bindung wandert. Die Wärme wird in diesem sehr groben Modell sich mit der kleinen Geschwindigkeit $a \cdot c_2 / (\pi \sqrt{m c_1})$ fortbewegen gegenüber der viel größeren Schallgeschwindigkeit. Dabei ist a die mittlere Entfernung der einzelnen Bereiche voneinander.

Es handelt sich in Wirklichkeit niemals nur um zwei miteinander gekoppelte mikroskopisch kleine, verschieden stark schwingende Gebiete, sondern das entstehende Schwingungsspektrum enthält sehr viele Frequenzen (7). Weiterhin ist die lineare Ausbreitung unzutreffend. Vielmehr werden Wärmeenergien, die von einem heißeren Punkt zu einem kälteren gelangen, sich von

zum Mitschwingen angeregten Molekülen aus als Kugelwellen nach allen Richtungen ausbreiten. Der Anteil der in Richtung des Temperaturgradienten gelangenden Energie ist deshalb noch geringer.

Immerhin erlaubt unser vereinfachtes Modell folgende Schlüsse:

1. Die Wärme bewegt sich nach den kälteren Gebieten in Form von Wärmewellen (Schallquanten), wobei an den Stellen loserer Kopplung eine Reflexion und Streuung der Wärmewellen eintritt. Die Energieübertragung an diesen Stellen erfolgt sehr langsam verglichen mit der Schallgeschwindigkeit.

2. Die Bildung von Stellen geringeren Wärmeübergangs oder die weitere Entkoppelung, also die Verkleinerung von c_2 in unserem obigen vereinfachten Modell verringert die Wärmeleitfähigkeit. Wir erwarten Änderungen der Wärmeleitfähigkeit durch Aufschmelzen von Kristalliten in hochmolekularen Körpern unterhalb der Einfriertemperatur. Weiterhin bilden sich Hindernisse für den Wärmeübergang (kleine c_2) bei der Entstehung molekularer Lücken. Es ist bekannt, daß im Erweichungsgebiet von Thermoplasten eine Vergrößerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch Bildung von atomaren Löchern eintritt, die zur Reflexion und Streuung der Wärmewellen, also zur Verkleinerung der Wärmeleitfähigkeit führen.

3. Die Bildung von Versetzungen und submikroskopischen Rissen bei tiefen Temperaturen [spröder Zustand, mit einer wesentlich geringeren als der aus chemischen Bindungskräften errechneten Reißfestigkeit nach *Smekal* (8)] bedingt ebenfalls eine Verkleinerung der Wärmeleitfähigkeit. Die Ursache hierfür ist die Reflexion der Wärmewellen an Störstellen, wobei besonders auf die Messungen von *Th. Gast* (3) hinzuweisen ist.

Ueberreiter und *Nens* (4) nehmen darüber hinaus eine weitere Schwächung der Kopplung mit wachsender Temperatur an, indem Torsionsschwingungen auftreten und reine Translationsschwingungen, die wesentlich zum Wärmeübergang beitragen, gedämpft werden.

Die durch die thermische Ausdehnung verursachte Vergrößerung der mittleren molekularen Abstände und die damit verknüpfte Verkleinerung der Kopplungen (c_1 und c_2) tragen ebenfalls zur Senkung der Wärmeleitfähigkeit bei.

Es scheint jedoch die Existenz von Rissen und Versetzungen die besonders im Temperaturbereich der flüssigen Luft von Schallamach (9) gefundene starke Senkung der Wärmeleitfähigkeit nicht vollständig zu erklären. Auch die von *Bridgeman* aufgestellte Beziehung $\lambda = 2\,kv/\delta^2$ erfüllt nicht diese Forderung. Hier sind v die Schallgeschwindigkeit, k die *Boltzmann*-Konstante und δ der mittlere molekulare Abstand.

Meßprogramm und Meßanordnung

Es wurde die Wärmeleitfähigkeit von PVC, Polystyrol, Polymethakrylat und Polyamid mit einer stationären Absolutmethode im Temperaturbereich 20 bis 130 °C bestimmt, wobei die Temperaturunterschiede an der Probe jeweils nur ca. 3° betrugen.

Die verwendete stationäre Meßmethode beruht auf der Messung des Temperaturgefälles. Es handelt sich um eine Zweiplattenmethode. Unter und über einem Heizkörper mit der elektrischen Leistung $U\,I$ befindet sich je eine kreisförmige Versuchsplatte, durch die jeweils die halbe Wärmemenge an die Kühlkörper abgeführt wird. Nach dieser Methode ist es möglich, nach der bekannten Beziehung

$$\lambda \cdot F \frac{T_1 - T_2}{d} = 0{,}239\; U \cdot I/2$$

durch Messung der elektrischen Leistung $U \cdot I$ sofort das Wärmeleitvermögen λ zu bestimmen. Hierbei sind F die Fläche und d die Dicke der Versuchsplatten. Diese absolute Methode wurde von uns verwendet, da sie sich gut zu Messungen bei kleinen Temperaturdifferenzen eignet, was zur Aufnahme der λ-T-Kurven unbedingt notwendig ist.

Die relative stationäre Methode (1) hat den Vorteil, daß sie eine Messung des Wärmestromes im Gegensatz zu unserem Fall wegen der Verwendung eines Bezugsnormals mit bekanntem Wärmeleitvermögen unnötig macht, ist aber ungenauer und zur Messung der Temperaturabhängigkeit ungeeignet.

Nach oben und unten schließen sich an den zentralen Heizkörper (a) (Abb. 1) runde Platten r und r' aus dem zu untersuchenden Kunststoff an. Diese haben eine Stärke von etwa 5 mm und besitzen gleich große Deckflächen wie die darauffolgenden Kühlkörper b und b'. Die Kühlkörper werden mit Hilfe eines Thermostaten auf gleicher und konstanter Temperatur gehalten. Mit Hilfe der Thermoelemente j und k kann man durch Betätigung eines Regelwiderstandes die Temperatur an den Deckflächen des Heizkörpers so einregeln, daß sie einige Grad über der Temperatur der Kühlkörper liegt (Thermoelemente l und m). Nach einiger Zeit fließt auf die ganze Deckfläche verteilt ein konstanter Wärmestrom vom inneren Heizkörper auf die inneren Kühlkörper. Die vom Zentralkörper nach außen fließende Wärme Q besteht aus 3 Teilbeträgen.

$$Q = Q_k + Q_r + Q_1 .$$

Dabei sind: Q_k die Wärme, die nach den inneren Kühlkörpern b und b' fließt, Q_r die Wärme, die radial nach dem Außenraum abgeleitet wird, und Q_1 die Wärme, die durch Drähte von Heizung und Thermoelement fließt. Q_1 und Q_r wurden mit Hilfe einer Schutzheizung anulliert. Ein Heizmantel ist dazu ringförmig um die beschriebene Apparatur angeordnet und hat zu dieser einen Abstand von wenigen Millimetern, der zur Vermeidung von Wärmekonvektion mit Kieselgur (h) ausgefüllt ist. Der äußere Wärmeschutzmantel ist der inneren Meßsäule entsprechend gleichartig aufgebaut und enthält also 2 Ringe s und s' aus dem Untersuchungsmaterial. Da d und d' von der gleichen Kühlflüssigkeit durchflossen sind wie b und b' und auch

die Schutzheizung mit der Temperatur des inneren Heizkörpers übereinstimmt, entsteht in dem Schutzmantel das gleiche Temperaturgefälle wie in der inneren Säule, also kein radialer Wärmestrom. Das wird mit den Thermoelementen *n*, *o*, *p*, *q* überprüft.

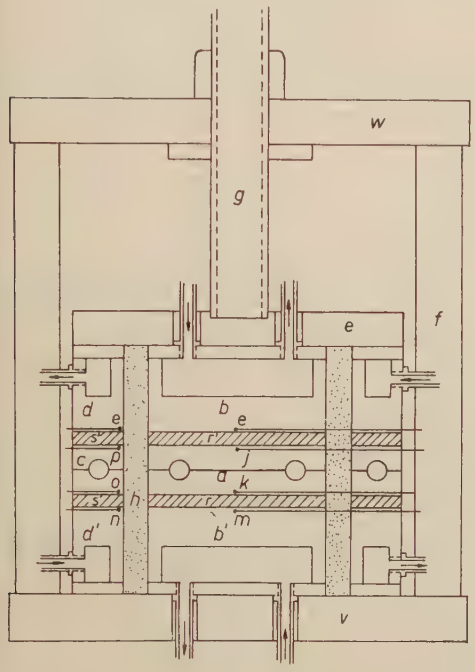


Abb. 1. Versuchsanordnung im Schnitt

Eine Wärmeableitung längs der Drähte von Heizung und Thermoelementen wurde dadurch vermieden, daß diese Zuleitung in gleicher Höhe ihrer Meßstelle durch die Schutzheizung geführt wurden. Durch die Schutzheizung wurde jeder Wärmeverlust vermieden und nur der interessierende Anteil Q_k bestimmt. Da bei Messungen im oberen Temperaturgebiet ein radiales Temperaturgefälle in der Schutzheizung entsteht, wurden die Thermoelemente *n*, *o*, *p*, *q* am inneren Rande des äußeren Ringes angebracht und die ganze Apparatur nochmals in einem Asbestmantel eingepackt. Um einen guten Kontakt zwischen den einzelnen Elementen zu bekommen, wurde die Anlage durch eine Presse zusammengedrückt. Benutzt wurden 8 Kupferkonstantenelemente aus 0,25 mm starken Drähten. Die Alterung erfolgte durch kurzzeitige elektrische Überbelastung mit ungefähr 1 A. Die Thermoelemente wurden in der Nähe der Lötstelle mit dünnen Perlonfäden umsponnen und mit Siliconlack L 150 isoliert. Sie wurden mit Wasserglas in die Apparatur eingekittet. Die Temperaturmessung erfolgte durch Kompensation der Thermospannung mit Hilfe eines Präzisionswiderstandes von 0,1 Ω, durch den ein zu messender Hilfsstrom fließt. Die Schaltung diente auch zur Eichung der Thermoelemente.

Die Bestimmung der in die Heizspirale der inneren Heizung gesteckten Energie erfolgte durch Strom- und Spannungsmessung mit Präzisionsinstrumenten.

Messungen und Ergebnisse

Die Proben wurden nach gründlicher Reinigung und Entfettung zwecks günstiger Gestaltung des Wärmeübergangs in einer Kathodenbestäubungsanlage mit Silber bestäubt und die leitende Oberfläche dann galvanisch mit Kupfer verstärkt. Es erfolgte noch ein Schleifen der Deckflächen. Ein dünner Ölfilm verhinderte die Bildung störender Luftschichten. An den vier erwähnten Hochpolymeren wurde in Abständen von zwei bis vier Grad der Temperaturbereich von 20 °C bis 140 °C gemessen. Bei besonders kritischen Punkten der Kurve mußte oftmals sogar in Abständen von 1 °C gemessen werden. Die Zeitdauer bis zur Einstellung des stationären Zustandes war etwa zwei Stunden. Für jeden Stoff waren, um eine Kurve zeichnen zu können, die Anspruch auf Genauigkeit hat, mindestens 50 Meßpunkte nötig. Die durch Mittelung aus 10 Messungen erhaltenen Werte für T_1, T_2, U, I wurden in Tabellen dargestellt, und die Abhängigkeit des Wärmeleitvermögens von der Temperatur wird in den nachfolgenden graphischen Darstellungen wiedergegeben (Abb. 2—9). Hierzu ist noch zu sagen, daß nur Werte gemittelt werden, deren Abweichungen als Meßfehler zu erkennen waren, nicht solche, deren Änderung sich auf Strom- oder Spannungsänderungen zurückführen ließ. Aus diesem Grunde wurden auch für jede Messung zuerst der λ-Wert berechnet und dann über die Messungen gemittelt, da Energieänderungen von Messung zu Messung oftmals nicht zu vermeiden waren.

Die in den Abb. 2 bis 9 wiedergegebenen Ergebnisse bestätigten die theoretischen Erwartungen. Noch nicht vollständig geklärt ist der durch Maxima und Minima gekennzeichnete Verlauf unterhalb der Erweichungstemperatur. Offenbar sind Aufschmelzen von kristallinen Bereichen, Anregung anderer Schwingungsformen und Phasenumwandlungen hier verantwortlich. Wiederholungen der Messungen in diesem Temperaturgebiet zeigten eine vollständige Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die erwartete Abnahme der Wärmeleitfähigkeit im Erweichungsgebiet zeigt in manchen Fällen einen stufenförmigen Verlauf.

Der Gang des Wärmeleitvermögens bei Veränderung der Temperatur wird durch unsere Messungen recht genau wiedergegeben. Fehler bei der Messung von Dicke und Durchmesser der Proben, die maximal 2% betragen können, ändern an dem charakteristischen Verlauf der Kurven nichts. Ein Temperaturunterschied zwischen Schutz- und Hauptheizung von 0,5 ° ergibt einen weiteren Fehler unter 1%. Der Grund dafür, daß die Punkte oftmals recht genau auf dem Kurven-

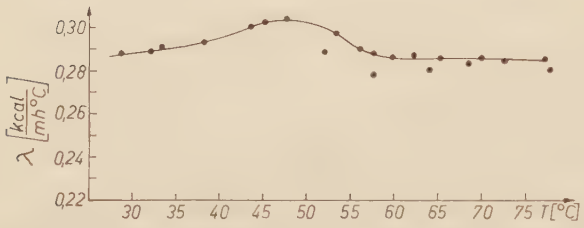


Abb. 2. Wärmeleitfähigkeit eines Polyamides zwischen 25 und 75°

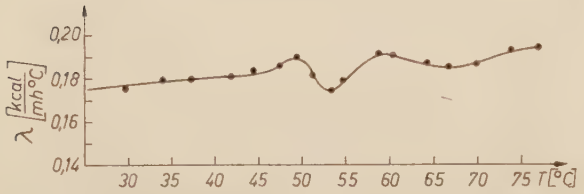


Abb. 3. Wärmeleitfähigkeit eines Polyamides zwischen 75 und 140°

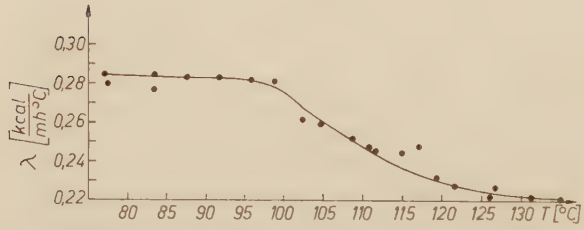


Abb. 4. Wärmeleitfähigkeit von Polyakrylat zwischen 25 und 75°

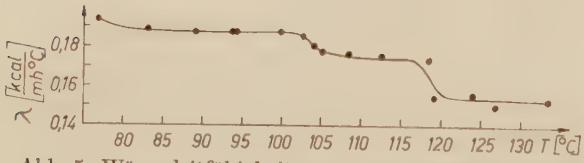


Abb. 5. Wärmeleitfähigkeit von Polyakrylat zwischen 75 und 135°

zuzuliegen, ist darin zu suchen, daß die Fehler durch Mittelwertbildung sehr zurückgedrängt wurden. In den Abb. 2 bis 9 ist zu beachten, daß der Nullpunkt unterdrückt wurde, wodurch die gemessenen Effekte vergrößert erscheinen und auch eine relativ starke Streuung der Meßpunkte hin und wieder auftritt.

Zusammenfassung

Das Wärmeleitvermögen Hochpolymerer in Abhängigkeit von der Temperatur wurde durch Messungen mit kleinen Temperaturdifferenzen bestimmt. Untersucht wurden Plattenmaterialien aus Polyvinylchlorid, Plexiglas, Polystyrol und Polyamid. Verwendet wurde eine Zweiplattenmethode mit Schutzringheizung zur absoluten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit im stationären Zustand. Eine theoretisch begründete Abnahme der Wärmeleitfähigkeit wurde im Erweichungsgebiet beobachtet. Reproduzierbare Änderungen durch Aufschmelzen von Kristallen und Änderung des Schwingungszustandes traten auch ca. 20° unterhalb des Erweichungsgebietes ein.

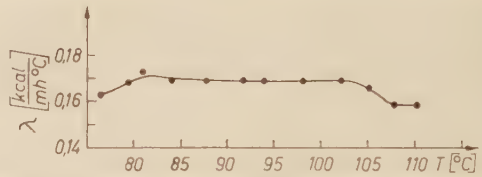


Abb. 6. Wärmeleitfähigkeit von Polystyrol zwischen 25 und 75°

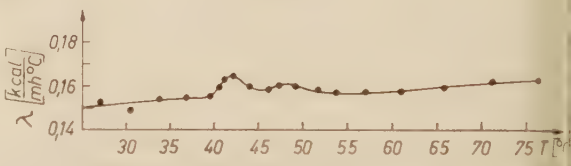


Abb. 7. Wärmeleitfähigkeit von Polystyrol zwischen 75 und 110°

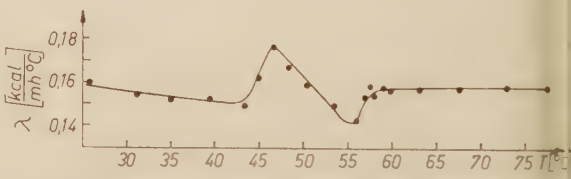


Abb. 8. Wärmeleitfähigkeit von Polyvinylchlorid zwischen 25 und 75°

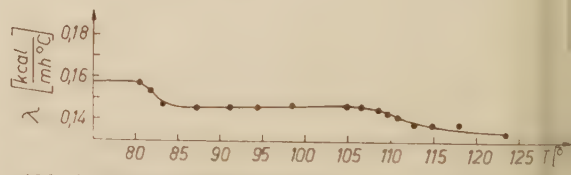


Abb. 9. Wärmeleitfähigkeit von Polyvinylchlorid zwischen 75 und 125°

Schrifttum

1) *Erk, S., A. Keller* u. *H. Poltz*, Phys. Z. **38**, 394 (1937).
2) *Vieweg, R.* u. *F. Gottwald*, Kunststoffe **30**, 138 (1940) und Kunststoffe **32**, 10 (1942).
3) *Ueberreiter, K.* u. *S. Nenz*, Kolloid-Z. **123**, 92 (1951).
4) *Ueberreiter, K.* u. *O. Laupenmühlen*, Z. Naturforschg. **8a**, 664 (1953).
5) *Gast, Th., K. H. Hellwege* u. *F. Kohlhepp*, Kolloid-Z. **152**, H. 1 (1957).
6) *Debye, P.*, Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrokinetik (Berlin u. Leipzig 1914).
7) *Born, M., Th. v. Kármán*, Phys. Z. **13**, 297 (1912).
8) *Smekal, A.*, Erg. exakt. Naturwiss. **15**, 106 (1936).
9) *Schallamach A.*, Proc. Phys. Soc. **53**, 214 (1941).

Aus dem Forschungsinstitut für Fernmeldetechnik, Budapest (Ungarn)

Zusammenhang zwischen der optischen Trübung der Kolloidlösungen und der Adhäsion von Kathodenstrahlröhren-Leuchtschirmen

Von I. Hangos

Mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 21. Mai 1958)

I. Einführung

Ein Problem der Produktion von Fernsehbildröhren ist die Herstellung des Leuchtschirmes.

Der Leuchtschirm besteht aus einer Schicht mikrokristalliner Teilchen von Leuchtstoff und wird gewöhnlich nach dem Sedimentationsverfahren hergestellt. Die Mikrokristalle sind in einer entsprechenden Kolloidlösung, der Sedimentationsflüssigkeit, dispergiert und werden sedimentiert, so daß eine Schicht an der Glasoberfläche haften bleibt.

Die Sedimentationsflüssigkeit enthält ein Bindemittel (gewöhnlich Wasserglas) und den Koagulator. Die Rolle des letzteren besteht in der passenden Beeinflussung der Kolloidlösung.

Bei der Schirmfertigung wird als Bindemittel Kali-Wasserglas und als Koagulator, zur Zeit beinahe ausschließlich, irgendein lösbares Salz der Ca-, Sr- und Ba-Ionen verwendet.

Eine bestimmte Zeit nach dem Mischen der Bindemittel mit der Koagulatorlösung tritt optische Trübung ein. Diese stellt einen wichtigen Kennwert der Lösung dar. Deshalb wurde der zeitliche Verlauf der optischen Trübung der Sedimentationsflüssigkeit bei verschiedenen Zusammensetzungen untersucht.

II. Meßmethode, Material

Zur Messung diente ein *Pulfrich*-Photometer mit Trübungsmesser-Ansatz und L_2-Filter (Durchlässigkeitsmaximum 5300 Å). Verglichen wurde mit einer Mattscheibe von einer absoluten optischen Trübung 0,006.

Zweierlei Kali-Wassergläser, die in unserem Laboratorium hergestellt wurden, fanden Anwendung. Ihre Zusammensetzung ist aus Tab. 1 ersichtlich.

Tabelle 1

Kali-Wasserglas	SiO_2 g/l	K_2O g/l
I.	30	14,3
II.	170	63,9

Als Koagulator diente Bariumnitrat, Kalziumazetat (p. a.) und destillierter Äthylalkohol.

Der Leuchtschirm wurde in bezug auf Haften in technologischer Weise erprobt: Bleibt die Schicht nach der Entfernung der Sedimentationsflüssigkeit unversehrt, ist das Haften gut. Wenn aber Abgleitungen, Beschädigungen usw. auftreten, ist das Haften nicht befriedigend.

Als Leuchtstoff wurde der ZnS-Ag-Fernseh-Leuchtstoff von Tungsram verwendet, dessen durchschnittliche Korngröße 4–6 μ war. Die Schichtdicke ist die bei den Fernsehschirmen übliche 3 mg/cm².

Im Falle des Alkohol-Koagulators wurde auch die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Solteilchen und Leuchtstoffkörnchen gemessen, und zwar mit der *Buzágh*schen Methode (1). Um den Leuchtstoff für diese Messungen entsprechend zu präparieren, wurde er gemäß *Leverenz* (2), zwei Stunden lang in destilliertem Wasser gemahlen. Die Messungen wurden bei 25 °C, eine Stunde nach der Herstellung des Sols, vorgenommen. Der Meßfehler war $\pm$ 0,05 $cmsec^{-1}/Vcm^{-1}$.

III. Versuchsergebnisse

Wenn als Bindemittel Kali-Wasserglas und als Koagulator Bariumnitrat verwendet wird, besteht zwischen der Zusammensetzung der Sedimentationsflüssigkeit und dem Haften der Leuchtstoffschicht der in Abb. 1 eingetragene Zusammenhang[1]).

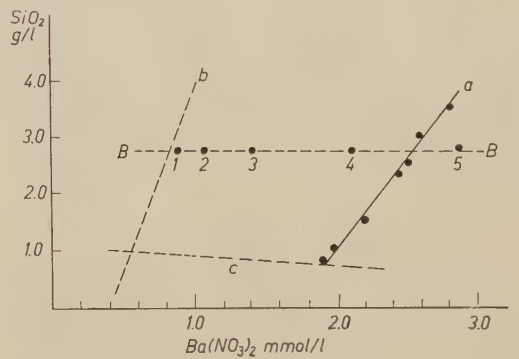


Abb. 1. Schirmfertigungsbereich im Falle eines Bariumnitrat-Koagulators. Wasserglas Nr. 1, $t = 60$ Minuten

Gut haftende Schirme werden Zusammensetzungen erhalten, welche in das von den

[1]) Ähnliches wurde bei anderem Bindemittel und Leuchtstoff schon von *de Boer* und *Emmens* (3), ferner von *Pakswer* und *Intiso* (4) festgestellt.

Geraden a, b, c begrenzte Gebiet fallen. Rechts von a wurde grobe Koagulation, links von b und unter c schwaches Haften festgestellt.

Nun wurde entlang der Linie B–B (Abb. 1) die optische Trübung der Sedimentationsflüssigkeit für die Konzentration von 2,7 g/l SiO_2 in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Die Kurven beginnen steil, fast linear ansteigend und laufen flach, annähernd horizontal aus.

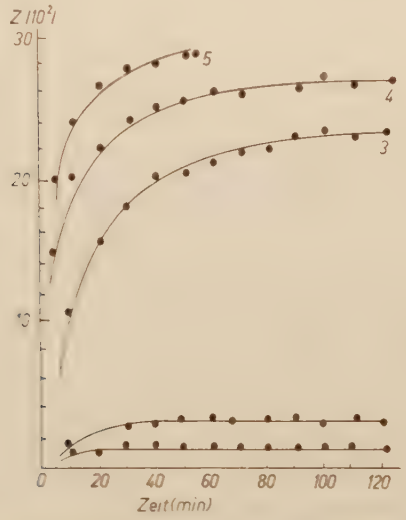


Abb. 2 Veränderung der optischen Trübung der Sedimentationsflüssigkeit als Funktion der Zeit. Wasserglas Nr. 1. SiO_2 = 2,7 g/l. Koagulator = $Ba(NO_3)_2$; 1 = 0,88; 2 = 1,06; 3 = 1,41; 4 = 2,12; 5 = 2,83 mmol/l $Ba(NO_3)_2$

Die Werte für t = 60 min aus Abb. 2, als Funktion der Koagulatorkonzentration aufgetragen, sind in Abb. 3 gezeichnet.

In Abb. 3 ist die aus Abb. 1 entnommene Haft- bzw. Koagulationsgrenze gestrichelt eingetragen. Für eine Konzentration der Sedimentationsflüssigkeit an SiO_2 2,7 g/l können also guthaftende Schirme nur in dem Bereich von 0,85–2,5 mmol/l) verfertigt werden. Die optische Trübung der Sedimentationsflüssigkeit nimmt dabei mit wachsender Koagulatorkonzentration zu. Bedingung für das Haften ist, daß die Meßzahl der optischen Trübung größer als 0,06, aber kleiner als 0,134 ist.

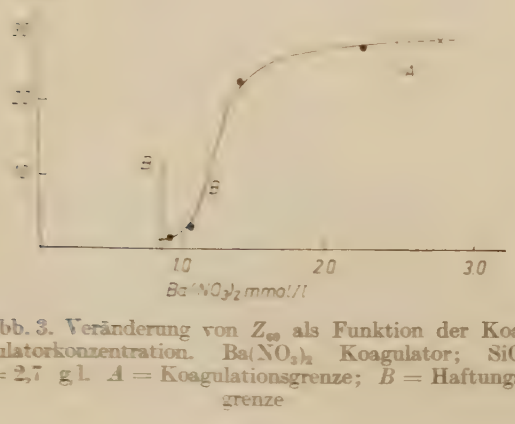


Abb. 3. Veränderung von Z_{60} als Funktion der Koagulatorkonzentration. $Ba(NO_3)_2$ Koagulator; SiO_2 = 2,7 g/l. A = Koagulationsgrenze; B = Haftungsgrenze

In einer früheren Arbeit (5) wurde diese Frage bei verschiedensten SiO_2-Konzentrationen und Wasserglasarten sowie anderen Koagulatoren untersucht. Die eben erwähnte Regel gilt allgemein, nur die Grenzwerte der optischen Trübung sind andere.

Eine Deutung der Kurven in Abb. 2 erlauben die Daten von *Smith* (6), der ein Verfahren zur Bestimmung der feuchten Adhäsion mikrokristallinischer Schichten ausgearbeitet und die Haftfestigkeit der Schirme in absoluten Einheiten (dyn) angegeben hat.

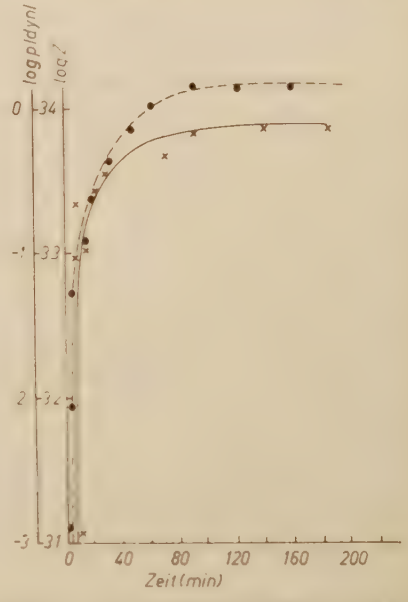


Abb. 4. Zunahme der optischen Trübung und der Haftfestigkeit als Funktion der Zeit. Kaliumazetat Koagulator 1,3 mmol/l. Wasserglas Nr. 2, SiO = 2 g/l. . – , die Veränderung der optischen Trübung; + — + Haftfestigkeit nach *Smith*.

Die ausgezogene Kurve (log [Haftkraft in dyn]) von Abb. 4 entspricht den Meßergebnissen von *Smith*, die gestrichelte den unsrigen. (log [optische Trübung]). Die Haftfestigkeit der Schicht als Funktion der Zeit wächst also in ähnlicher Weise wie die optische Trübung der Sedimentationsflüssigkeit. Demnach entspricht der ersten Zeit der Trübungskurve die Ausbildung des Bindens, die zweite gibt die Stärke des Haftens an. Unsere Ergebnisse stimmen mit den Resultaten von *Saminskij* (7) überein.

Die Adhäsion hängt mit dem ζ-Potential zusammen. Da auch die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit vom ζ-Potential abhängt, wurde die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Solteilchen und der in der Sedimentationsflüssigkeit suspendierten Leuchtstoffkörnchen, zusammen mit der optischen Trübung der Sedimentationsflüssigkeit als Funktion der Koagulatorkonzentration untersucht, und zwar für Alkohol als Koagulator. In diesem Falle lassen sich die Messungen bequem und gut reproduzierbar durchführen. Die Ergebnisse zeigt Abb. 5.

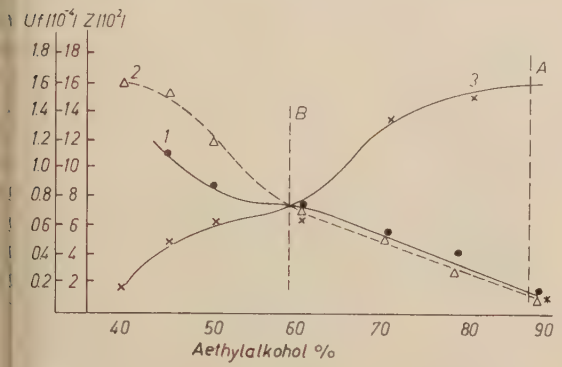


Abb. 5. Zusammenhang zwischen der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit und der optischen Trübung. 1000 ml Koagulatorlösung + 50 ml Wasserglas Nr. 1. $t = 60$ Min. A = Koagulationsgrenze; B = Haftungsgrenze; 1 = die Wanderungsgeschwindigkeit der Solteilchen; 2 = die Wanderungsgeschwindigkeit der Leuchtstoffkörnchen; 3 = optische Trübung

Wiederum sind die Haftungsgrenzen mit den senkrechten Linien A und B bezeichnet. Rechts von A wurde Koagulation, links von B nur schwaches Haften beobachtet. Die optische Trübung der Sedimentationsflüssigkeit steigt mit wachsender Koagulatorkonzentration bis zum Koagulationspunkt, während gleichzeitig die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Solteilchen abnimmt. Mit der Erhöhung der Koagulatorkonzentration nimmt also die Adhäsion zwischen den Solteilchen zu; das entstehende Koagulat verursacht die optische Trübung.

Die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der suspendierten Leuchtstoffkörnchen ist als Funktion der Koagulatorkonzentration aus Kurve 2, Abb. 5, ersichtlich. Die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Leuchtstoffkörnchen ist bei einer Äthylalkohol-Konzentration von ungefähr 58% etwa mit der Wanderungsgeschwindigkeit der Solteilchen gleich groß. Dies bedeutet, daß jenseits dieser Grenze die Solteilchen auf der Oberfläche der Leuchtstoffkörnchen adsorbiert werden und mit ihnen gemeinsam wandern. Dieser Wert stimmt annähernd mit der unteren Haftgrenze überein.

Abb. 5 zeigt außerdem, daß die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Solteilchen und der Leuchtstoffkörnchen, und folglich auch das ζ-Potential stets größer als 0 ist, sonst koaguliert das Sol. Auf diese Tatsache haben schon *Hamaker* und *Verwey* (8) bei der kataphoretischen Herstellung von Oxydkathoden hingewiesen.

Diese Arbeit wurde im Forschungsinstitut für Fernmeldetechnik durchgeführt. Ich spreche meinen Mitarbeitern Frau Dr. *I. Toth* und *Györgyi Pozsgay* meinen Dank für die Ausführung der Experimente aus.

Zusammenfassung

Die Herstellung von gut haftenden Leuchtschirmen für Kathodenstrahlröhren ist bei gegebener Wasserglasart-Konzentration nur innerhalb eines bestimmten Koagulator-Konzentrationsintervall möglich; diesem Intervall entspricht ein kritisches optisches Trübungsintervall bzw. ein ζ-Potential-Intervall. Da der ζ-Potentialabfall der Solteilchen auf die Zunahme der Adhäsionskräfte zwischen den Solteilchen hinweist, bedeutet das, daß Schirme von entsprechendem Haften nur in einem bestimmten kritischen Intervall gefertigt werden können. Unsere Resultate stimmen mit den Ergebnissen von *Hazel* und Mitarbeitern (9, 10, 11) überein, die festgestellt haben, daß, um gutes Haften zu erreichen, das ζ-Potential der Leuchtstoffkörnchen und der Glasoberfläche kleiner als ein bestimmter Wert sein muß.

Schrifttum

1) *Buzágh, A.*, Praktikum für Kolloidchemie (ungarisch) (Budapest 1954).

2) *Leverenz, H. V.*, Luminescence of solids (New York 1950).

3) *de Boer, F., H. Emmens*, Philips Techn. Rds. **16**, 272 (1955).

4) *Pakswer, S.* u. *P. Intiso*, J. El. Chem. Soc. **99**, 4, 164 (1952).

5) *Hangos, I.*, Exp. Techn. der Phys. (in Vorbereitung).

6) *Smith, M. L.*, J. Appl. Chem. **5**, 271 (1955).

7) *Saminskij, L. A.*, Berichte der V. Tagung für Lumineszenz in der Sowjetunion (russisch) S. 327 (Tartu 1957).

8) *Hamaker, H. C.* u. *E. S. Verwey*, Trans. Farad. Soc. **180**, (1939).

9) *Edelberg, R.* u. *F. Hazel*, J. El. Chem. Soc. **96**, 1, 13 (1949).

10) *Stericker, V. M.* u. *J. F. Hazel*, J. Phys. coll. Chem. **54**, 1045 (1952).

11) *Hazel, J. F.* u. *G. F. Schnable*, J. El. Chem. Soc. **100**, 2, 66 (1953); J. Phys. Chem. **58**, 10, 812 (1954).

Aus dem Institut für physiologische Chemie und Physikochemie der Universität Kiel

Zur Frage der Zustandsgleichung in monomolekularen ionisierten Oberflächen

Bemerkung zu einer Arbeit von *T. A. J. Payens*

Von H. D. Ohlenbusch

(Eingegangen am 9. Mai 1958)

Bei der Ableitung der Zustandsgleichung idealer monomolekularer ionisierter Filme in Abwesenheit von Fremdelektrolyten geht *Payens* (1) von der für diesen Fall gültigen Form der *Gibbs*schen Gleichung aus:

$$d\pi = 2\Gamma_s \cdot d\mu_s . \qquad [1]$$

Die Berechtigung dieses Ansatzes dürfte nicht mehr umstritten sein, zumal *H. Lange* (2) kürzlich eine experimentelle Bestätigung gegeben hat.

In seinen weiteren Ausführungen kommt *Payens* dann zu dem Schluß, daß die mehrfach angegebene Zustandsgleichung

$$\pi = 2RT\Gamma_s \qquad [2]$$

unrichtig sei, und stellt ihr die von ihm abgeleitete Beziehung

$$\pi = RT\Gamma_s + F\int_0^{\varphi_0} \Gamma_s \, d\varphi_0 \qquad [3]$$

gegenüber. Gegen die Art der Herleitung wurden von Frau *L. Ter Minassian-Saraga* (3) Einwendungen erhoben. Die Autorin hält an der von ihr bereits früher (4) benutzten Gleichung [2] fest. In dieser Mitteilung soll nun gezeigt werden, daß unter den zugrundegelegten Bedingungen die Formulierungen [2] und [3] praktisch identisch sind.

In einer früheren Arbeit (5) wurde das Oberflächenpotential φ_0 als Funktion der Ladungsdichte der Oberfläche Γ_s und der Elektrolytkonzentration der Subphase c dargestellt und weiter gezeigt, daß bei geringen Ladungsdichten in der Oberfläche diese Beziehung in die erstmals von *Gouy* (6) und *Chapman* (7) angegebene Gleichung übergeht:

$$\frac{F\varphi_0}{RT} = \operatorname{Ar\,Cof}(z+1) \qquad [4]$$

$$\text{mit} \quad z = \frac{1000\,\pi F^2 \Gamma_s^2}{DRT \cdot c} .$$

(Die Elektrolytkonzentration in der Subphase ist bei Fehlen von Fremdelektrolyten gleich der Konzentration des oberflächenaktiven Elektrolyten c_s.)

Gemäß den im Anhang durchgeführten Überlegungen können wir setzen:

$$z \gg 1 .$$

Damit erhalten wir unter Benutzung der Beziehung

$$\operatorname{Ar\,Cof}(z+1) = \ln\{z + 1 + \sqrt{z^2 + 2z}\}$$

als zulässige Näherung:

$$\frac{F\varphi_0}{RT} = \ln 2z = \ln \frac{2000\,\pi F^2 \Gamma_s^2}{DRT\,c_s} . \qquad [5]$$

Da in verdünnten Filmen $\Gamma_s \sim c_s$, folgt weiter:

$$d\varphi_0 = \frac{RT}{F} d\ln\Gamma_s . \qquad [6]$$

Einsetzung von $d\varphi_0$ in Gleichung [3] zeigt die Identität von Gl. [2] und [3]:

$$\pi = RT\Gamma_s + F\int_0^{\varphi_0} \Gamma_s \, d\varphi_0$$

$$= RT\Gamma_s + RT\int_{-\infty}^{\ln\Gamma_s} \Gamma_s \, d\ln\Gamma_s = 2RT\Gamma_s . \qquad [7]$$

Eine geschlossene Integration von Gl. [3] führt zum gleichen Ergebnis.

Anhang

Abschätzung der Größe von z.

Der Molenbruch einer adsorbierten Substanz in der Oberfläche sei γ_A, dagegen im Innern der Phase γ_B. Dann ist die Verteilung der Substanz zwischen beiden Phasen charakterisiert durch

$$\alpha = \gamma_A/\gamma_B .$$

Für den hier besprochenen Fall großer Verdünnung können wir für die beiden Molenbrüche das jeweilige Verhältnis der Konzentrationen der gelösten Substanz einerseits und des Lösungsmittels andererseits setzen. Weiter läßt sich unter der Annahme einer kubischen Anordnung der Lösungsmittelmoleküle für eine wäßrige Subphase die Oberflächenkonzentration der nichtassoziierten Wassermolekeln abschätzen. Damit erhalten

vir schließlich die Oberflächendichte als Funktion von c_s:

$$\Gamma_s = \chi \cdot 3{,}1 \cdot 10^{-11} \cdot c_s$$

l. h.:

$$z = 1{,}3 \cdot \alpha^2 \cdot c_s \,.$$

z dürfte für oberflächenaktive Substanzen und erst recht bei unlöslichen Filmen immer wesentlich größer als 1 sein.

Schrifttum

1) *Payens, T. A. J.*, Kolloid-Z. **153**, 57 (1957).
2) *Lange, H.*, Kolloid-Z. **152**, 155 (1957).
3) *Ter Minassian-Saraga, L.*, Kolloid-Z. **156**, 81 (1958).
4) *Ter Minassian-Saraga, L.*, Proc. IInd. Internat. Congr. of Surface Activity (London 1957).
5) *Ohlenbusch, H. D.*, Z. Elektrochem. **60**, 607 (1956).
6) *Gouy, G.*, J. Physique Radium **8**, 457 (1910); Ann. Physik **7**, 129 (1917).
7) *Chapman, D. L.*, Philos. Mag. **25**, 475 (1913).

Aus dem Torfinstitut, Staatliche Anstalt, Hannover

Die Weichzerkleinerung von Torf und ähnlichen Stoffen

Von D. Schüring

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 1. 11. 1957)

Fließverhalten und mechanische Bearbeitung

Es ist bekannt, daß die Fließwerte mancher Stoffe mit zunehmender mechanischer Vorbehandlung zuerst rasch, später immer langsamer irreversibel abnehmen. Das Reibungsgesetz

$$\tau = \tau\left(\frac{dv}{dr}\right) \qquad [1]$$

erweitert sich also für diese Stoffe zu der allgemeineren Beziehung

$$\tau = \tau\left(\frac{dv}{dr};\ \text{Vorbearbeitung}\right) \qquad [2]$$

In der Literatur findet man nur wenige diesbezügliche Hinweise. *G. W. Scott Blair* (1) bezeichnet die irrversible Viskositätsabnahme als „eine sehr wichtige Eigenschaft vieler Stoffe, für die merkwürdigerweise bis jetzt noch keine Bezeichnung existiert". *W. Philippoff* (2) berichtete über Untersuchungen dieser Stoffklasse und stellte fest, daß eine quantitative Beziehung zwischen dem Reibungsgesetz und der mechanischen Vorbehandlung noch nicht gefunden sei. *A. B. Metzner* (3) schließt bei der Betrachtung zeitabhängiger nicht-Newtonscher Flüssigkeiten ausdrücklich irreversible Änderungen aus.

Die Schwierigkeit einer rheologischen Messung dieser Stoffe besteht darin, daß die Messung selbst schon eine mechanische Bearbeitung darstellt, d. h. daß sich die zu messende Funktion [1] während der Messung anfangs stark, später schwächer ändert. Diese Wirkung läßt sich grundsätzlich nicht beseitigen, aber auf kleine Fehler reduzieren, wenn

1. schnell gemessen wird,

2. in Bereichen gemessen wird, in denen die Fließwerte nur noch wenig mit zunehmender Bearbeitung abnehmen.

Auf diese Weise läßt sich oft die Gesetzmäßigkeit [2] finden, nach der auf die Anfangsfließwerte des unbearbeiteten Stoffes extrapoliert werden kann.

Diese Methode wurde mit Erfolg bei der rheologischen Untersuchung von gut zersetztem älteren Sphagnumtorf angewendet. Daneben wurden in Orientierungsversuchen schwach zersetzter jüngerer Sphagnumtorf, Schweinemett und Quark geprüft.

Ein Maß der mechanischen Bearbeitung

Bei der quantitativen Erfassung der Vorbearbeitung muß nach der Zeit gefragt werden, in der ein bestimmter Bearbeitungseffekt in einem bestimmten Rührer erzielt wird.

Es sei vorweg gesagt, daß es sich bei den untersuchten Stoffen um Pasten handelt, die mehr oder weniger dem *Binghamschen* Fließgesetz

$$\tau = \eta \frac{dv}{dr} + \vartheta \qquad [3]$$

folgen (4, 5). Aus Ähnlichkeitsbetrachtungen (6) ergibt sich für solche Stoffe, daß das erforderliche Rührdrehmoment M abhängig ist von dem Rührvolumen V, der Rührerdrehzahl n und der Fließgrenzspannung ϑ, so daß das Potenzgesetz gilt

$$M = \text{const.} \cdot V^{x_1} \cdot n^{y_1} \cdot \vartheta^{z_1} \,. \qquad [4]$$

Analog kann man für die Bearbeitungszeit t, die nötig ist, um eine bestimmte Fließgrenzspannung ϑ zu erreichen, annehmen

$$t = \text{const} \cdot V^{x_2} \cdot n^{y_2} \cdot \vartheta^{z_2} \,. \qquad [5]$$

Aus Dimensionsvergleichen ergibt sich die Kenngröße

$$C = n \cdot t \,, \qquad [6]$$

d. h. in ähnlichen Rührern erreicht man mit gleichem Ausgangsstoff nach gleicher Gesamtdrehzahl $C = nt$ die gleichen Fließwerte*).

Damit läßt sich die Funktion [2] in der Form schreiben

$$\tau = \tau\left(\frac{dv}{dr}; nt\right). \qquad [7]$$

Die Beziehung $\tau = \tau(nt)$ bei konstantem Geschwindigkeitsgefälle soll „Bearbeitungskurve" genannt werden, die Beziehung $\tau = \tau(dv/dr)$ bei konstantem nt wie üblich „Fließkurve".

Orientierende Rührversuche

Die folgenden Untersuchungen wurden mit einem selbstgebauten Rührwerk durchgeführt, Abb. 1.

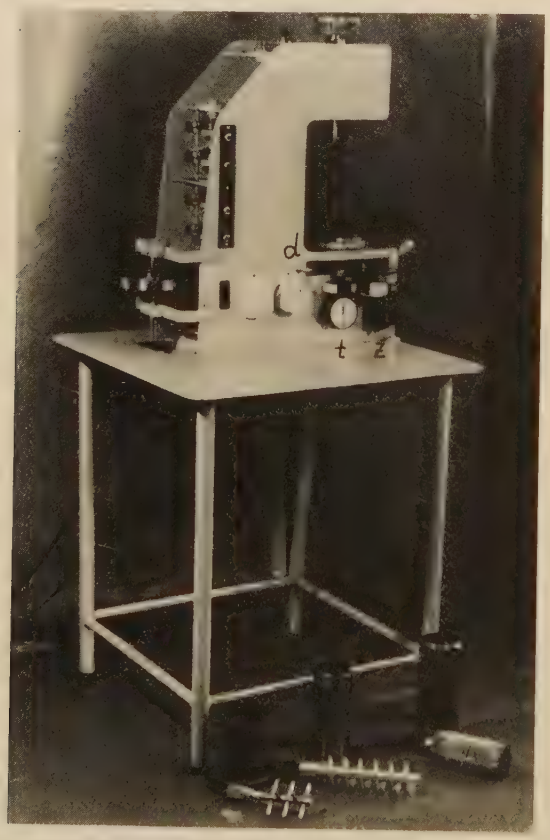


Abb. 1. Vgl. Text

Ein Asynchronmotor treibt über ein 4gängiges Untersetzungsgetriebe einen Rührer mit den Drehzahlen $n = 50; 100; 200; 400$ U/min an. Das Rührgefäß steht auf einem kugelgelagerten Drehtisch *d*. Das Drehmoment

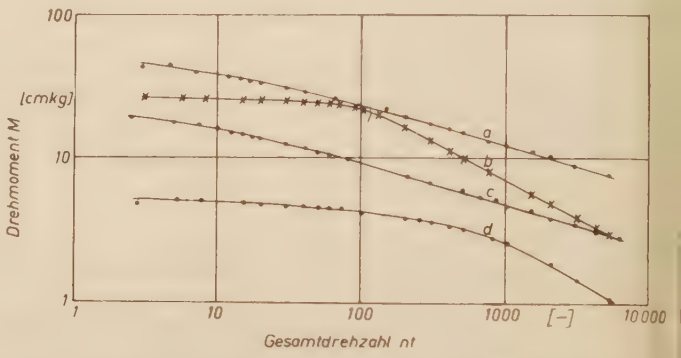


Abb. 2. $M = M(nt)$ bei n = const im Kreuzbalkenrührer. *a* jüngerer Sphagnumtorf, Wassergehalt 89%; *b* Schweinemett, Wassergehalt 39%; *c* älterer Sphagnumtorf, Wassergehalt 89%; *d* Quark, Wassergehalt 83%

während des Rührvorganges wird mit einer Federwaage gemessen und in Skalenteilen auf dem Umfange des Drehtisches abgelesen. Der Meßbereich liegt zwischen $0{,}5 < M < 80$ cmkg. Die Drehzahl wird an einem Tachometer *t*, die Gesamtdrehzahl nt an einem Zählwerk *z* abgelesen. Ein Schwungrad sorgt dafür, daß der Rührer nach Abstellen des Motors nur langsam ausläuft.

Als Rührer wurden ein Kreuzbalkenrührer, ein Schneckenrührer und ein Zylinder verwendet.

Zunächst wurde an Stelle der Funktion [7] die Beziehung

$$M = M(n, nt) \qquad [8]$$

im Kreuzbalkenrührer gemessen, und zwar an Quark (Wassergehalt 83%)*), Schweinemett (Wassergehalt 39%), schwach zersetztem jüngeren Sphagnumtorf (Wassergehalt 89%) und gut zersetztem älteren Sphagnumtorf (Wassergehalt 89%). Während des Rührens wurde ständig der Verlauf $M = M(nt)$ bei konstanter Drehzahl n und mehrfach $M = M(n)$ bei (nahezu) konstanter Gesamtdrehzahl nt aufgenommen.

Bei der Messung der Funktion $M = M(n)$ mußten nach den am Anfang aufgestellten Forderungen kurz hintereinander eine ausreichend große Drehzahlfolge eingestellt und die zugehörigen Momente abgelesen werden. Das wurde dadurch erreicht, daß bei höchster Drehzahl des Rührers der Motor ausgeschaltet und während des Auslaufes Drehzahl, Drehmoment und Gesamtdrehzahl mit einer Filmkamera festgehalten wurden. Das Schwungrad sorgte für eine ausreichend lange Meßzeit von 2–4 Sekunden. Es gelang auf diese Weise, den Zuwachs von nt während des Auslaufes auf ca. 10 Umdrehungen herabzudrücken. Damit konnte die erste Fließkurve schon bei etwa $nt = 100$ ohne großen Fehler aufgenommen werden.

Die Abb. 2, 3 und 4 zeigen die Meßergebnisse. Man erkennt, daß in den gemessenen

*) Ein ähnliches Problem wurde von *L. Schiller* (7) gelöst. *L. Schiller* leitete für die Mischungszeit zweier Flüssigkeiten aus Ähnlichkeitsbetrachtungen an einer rein turbulenten Strömung die Beziehung ab

$$t \cdot n = \text{const},$$

wobei t = Mischungszeit, in der Homogenität der Mischung erreicht wird; n = Rührerdrehzahl.

*) Wassergehalte bezogen auf das Gesamtgewicht.

Bereichen für alle Stoffe die Gleichung [8] etwa die Form

$$M = k_0 \frac{(n/n_0)^{k_3}}{(k_1 + nt)^{k_2}} \qquad [9]$$

annimmt. n_0 = Bezugsdrehzahl.

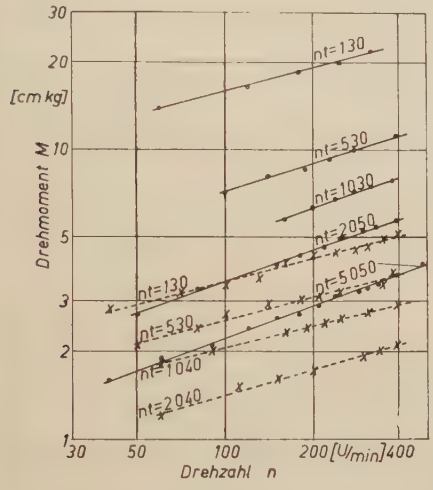


Abb. 3. $M = M(n)$ bei verschiedenen Gesamtdrehzahlen nt im Kreuzbalkenrührer. - - - - - - Quark; ——— Schweinemett. Für zerkleinertes Fleisch fand *W. Mialki* (8) ähnliche Kurven, (Konsistometer)

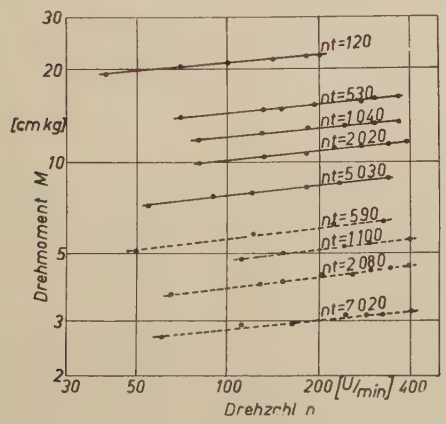


Abb. 4. $M = M(n)$ bei verschiedenen Gesamtdrehzahlen nt im Kreuzbalkenrührer
- - - - - - - schwach zersetzter jüngerer Sphagnumtorf
——— gut zersetzter älterer Sphagnumtorf

Daraus geht hervor, daß innerhalb der Meßergebnisse und wahrscheinlich auch darüber hinaus das Drehmoment keinem Endwert zustrebt, ein konstantes Fließverhalten wird nicht erreicht.

Mit Formel [9] läßt sich rückwärts extrapolierend die Funktion $M = M(n)$ auch für kleinere nt-Werte, die man durch Messung nicht hätte erfassen können, ermitteln.

Torfbearbeitung mit verschiedenen Rührern

Die eben beschriebenen Tastversuche wurden vertieft mit Sphagnumtorf verschiedenen Zersetzungsgrades und verschiedenen Wassergehalts.

Zunächst wurde die Funktion [9] mit dem Kreuzbalkenrührer, dem Schneckenrührer und dem Zylinder gemessen. Dabei stellte sich heraus, daß die Exponenten k_2 und k_3 der Gleichung [9] nahezu unabhängig waren vom Zersetzungsgrad, vom Wassergehalt, von der Rührerform, von der Drehzahl und vom Grad der Vorbearbeitung (vgl. Abb. 2a und 2b, ferner Abb. 4), und zwar ergab sich $k_2 = 0{,}30 \pm 2\%$; $k_3 = 0{,}11 \pm 8\%$ für Kreuzbalken- und Schneckenrührer, $k_3 = 0{,}16 \pm 8\%$ für den Zylinder.

Betrachtet man den Zylinder versuchsweise grob als ein Rotationsviskosimeter, so kann [9] auch geschrieben werden

$$\tau = \text{const} \frac{[(dv/dr)/(dv/dr)_0]^{k_3}}{(k_1 + nt)^{k_2}}. \qquad [10]$$

Die Potenzfunktion $[(dv/dr)/(dv/dr)_0]^{k_3}$ läßt sich für nicht zu kleine Werte mit ausreichender Genauigkeit durch eine Gerade $a_0 + a_1 (dv/dr)/(dv/dr)_0$ ersetzen. Das bedeutet, daß die *Binghams*che Theorie angewendet werden kann. Ein Vergleich mit Formel [3] ergibt in diesem Falle

$$\eta = C_1 (k_1 + nt)^{-k_2} \qquad [11]$$

und

$$\vartheta = C_2 (k_1 + nt)^{-k_2}. \qquad [12]$$

Die Formeln [11] und [12] geben die Abhängigkeit der Viskosität η und der Fließgrenzspannung ϑ von der Gesamtdrehzahl nt, d. h. von der Vorbearbeitung wieder. Man erkennt, daß das Verhältnis η/ϑ vom Grad der Vorbereitung unabhängig ist.

Die Abnahme der Fließwerte läßt sich physikalisch folgendermaßen erklären:

Torf ist ein gebunden-disperses System stark hydrophilen Charakters, dessen Korngrößenverteilung von groben Fasern bis ins Submikroskopische reicht. Seine festen Teilchen (Pflanzenrückstände) scheinen in einer Art Gel-Gerüst miteinander verbunden zu sein, da Torf trotz seines starken Wasserbindungsvermögens (Wassergewicht/Trokkengewicht $\approx$ 10 ... 20) z. B. mit einem Bodendruck von ca. 0,1 ... 0,2 kg/cm² dauernd belastet werden kann.

Nach *Wo. Ostwald* (9) ist mechanische Bearbeitung mit Zerstörung der Torfstruktur gleichzusetzen. *Wo. Ostwald* beschränkt allerdings die Zerstörung auf die relativ großen

Teilchen (Aufschließen der Okklusionsräume, Umwandlung der festen Kapillarstruktur in eine bewegliche). Die Formeln [11] und [12] lassen erkennen, daß nach längerer Bearbeitung auch die kleineren Teilchen irreversibel zerstört werden können. (Nur zu einem geringen Teil tritt nach der Bearbeitung thixotrope Verfestigung ein).

Zusammenfassung

Durch mechanische Vorbearbeitung werden die Fließwerte mancher Stoffe irreversibel geändert. Aus Ähnlichkeitsbetrachtungen ergibt sich, daß bei Bingham-Körpern der Vorbearbeitungsgrad durch die Gesamtumdrehungszahl nt des Rührers gegeben ist. Experimentelle Nachprüfungen an Quark, Schweinemett, älterem und jüngerem Sphagnumtorf ergaben, daß η und ϑ keinem Endwert zustreben und daß insbesondere bei Sphagnumtorf das Verhältnis η/ϑ unabhängig von der Vorbearbeitung ist.

Schrifttum

1) *Scott Blair, G. W.*, Einführung in die technische Fließkunde (Dresden und Leipzig 1940)
2) *Philippoff, W.*, Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942).
3) *Metzner, A. B.*, Non-Newtonian Technology. Advances in Chemical Engineering, Vol. I. (New York 1956)
4) *Wolarowitsch, M. P.* und Mitarb., Kolloid-Z. **71**, 267 (1935).
5) *Schüring, D.*, Die Rohtorf-Bearbeitung in Rührwerken und ihr Einfluß auf die Brenntorfgüte, Diss. (Hannover 1957).
6) *Büche, W.*, VDI-Z **81**, 1065 (1937)
7) *Schiller, L.*, Chem.-Ing. Techn. **26**, 338 (1954).
8) *Mialki. W.*, Chem.-Ing. Techn. **25**, 137 (1953).
9) *Ostwald, Wo.*, Kolloid-Z. **29**, 316 (1921).

Tagungsberichte

Bericht über die Tagung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft in Köln vom 7.—10. Mai 1958

Von M. Cherubim (Hannover)

Am 7. Mai fand im Gürzenich in Köln die 16. Hauptversammlung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft, Wissenschaftliche Vereinigung der Kautschuk-Chemiker und -Ingenieure e. V., statt. Sie war in diesem Jahre wieder mit einer anschließenden Vortragstagung, einer Ausstellung, sowie verschiedenen Besichtigungen und gesellschaftlichen Veranstaltungen verbunden. Da diesmal nicht nur Prüfgeräte und kleinere Laboratoriumsgeräte, sondern darüber hinaus auch Verarbeitungsmaschinen und Modelle von Verarbeitungsmaschinen ausgestellt wurden, war die Ausstellung vielseitiger und noch umfangreicher als die vor zwei Jahren in Hamburg gezeigte. Zu der bis zum 10. Mai dauernden Vortragstagung waren etwa 700 Teilnehmer, darunter zahlreiche ausländische Gäste, erschienen.

Aus den Vorträgen:

Arnold, P. M., G. Kraus u. *H. R. Anderson* (Phillips Petrol. Comp., Bartlesville, Oklahoma/USA). **Beitrag zur Vulkanisation des Butadien-Styrol-Kautschuks durch Gamma-Bestrahlung.**

Butadien-Styrol-Mischpolymerisate wurden der Gamma-Bestrahlung verbrauchter Kernbrennstoffelemente, deren Alter zwischen drei und dreißig Tagen lag, ausgesetzt. Die dabei erzielten Vernetzungen, die mittels der Quellungen in *n*-Heptan abgeschätzt wurden, waren den Strahlendosen proportional. Eine Berechnung der Vernetzungsausbeute, das ist die pro 100 MeV erzeugte Anzahl der Vernetzungen, ergab erwartungsgemäß, daß mit hocharomatischen Ölen gefüllte Polymerisate besonders widerstandsfähig gegen Gamma-Strahlen sind. Das Verhältnis zwischen der Vernetzung und der auf Grund der Theorie von *Tobolsky* aus der Spannungsrelaxation ermittelten Spaltung lag – in befriedigender Übereinstimmung mit Versuchen von *Charlesby* – nahe bei 7, verringerte sich aber, wenn Sauerstoff zugegen war. In den meisten physikalischen Eigenschaften unterschieden sich die Gammavulkanisate nicht wesentlich von Schwefelvulkanisaten. Der Hauptunterschied lag in der besseren Alterungsbeständigkeit der Gammavulkanisate, die wohl auf das Fehlen einer ungünstig wirkenden Nachvulkanisation zurückzuführen war. Durch Zusatz von Schwermetallfüllstoffen – besonders wenn ihre Teilchengröße klein war – wurde die Vulkanisation durch Gammastrahlen sehr gefördert, und die große notwendige Strahlendosis konnte auf diesem Wege herabgesetzt werden.

Dogadkin, B. A. (Moskau/UdSSR). **Vulkanisatstrukturen und deren Umwandlungen im Zuge der Vulkanisation, bei thermomechanischer Einwirkung und Ermüdung der Vulkanisate.**

Die bei der Vulkanisation entstehenden C–C- und C–S_x–C-Querverbindungen, deren Mengenverhältnisse von den Bedingungen der Vulkanisation abhängen, werden über Radikalreaktionen zwischen Polymerem, Vulkanisationsmittel und Beschleuniger gebildet. So führt das Benzothiazyldisulfid über eine Radikalkette zu C–C-Vernetzungen, und die C–S_x–C-Bindungen bei der Schwefelvulkanisation entstehen durch Einwirkung von $S_x^{\cdot}$, $HS^{\cdot}$ und $HS_x^{\cdot}$-Radikalen, während sich die Mono- und Disulfidbindungen durch Oxydation von SH-Gruppen und Umgruppierung der Polysulfidbindungen bilden. In den referierten Arbeiten wurden die Umwandlungen von Vulkanisaten bei thermischer und thermochemischer Behandlung und bei Ermüdung untersucht, indem der Isotopenaustausch zwischen gebundenem und elementarem Schwefel und die Spannungsrelaxation, deren Geschwindigkeitskonstante als Meßwert für die Beständigkeit der Vernetzungen gelten kann, bei 130 °C gemessen wurden. Aus dem Verhalten der unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Vulkanisate konnte gefolgert werden, daß durch Bestrahlung vulkanisierte Mischungen C–C- und C–O–C-Bindungen, mit Thiuramdisulfid (ohne Schwefel) vulkanisierte vorwiegend C–C- und C–S–C-Bindungen und

mit DPG beschleunigte Schwefelvulkanisate beträchtliche Mengen an polysulfidischen Bindungen enthalten. Letztere gruppieren sich, wie man aus der Abnahme des Schwefelaustausches entnehmen kann, schließlich um, wobei auch das Relaxationsverhalten geändert wird. Eine bedeutende Rolle bei derartigen Umgruppierungen der Schwefelbindungen können Aktivatoren, wie Zinkoxyd, oder Zerfallsprodukte von Beschleunigern, wie zum Beispiel Amine, spielen. Durch die Art und Verteilung der Querverbindungen wird auch das Ermüdungsverhalten der Vulkanisate wesentlich beeinflußt. Je größer die Bindungsenergie ist, desto größer ist auch die Arbeitsfähigkeit der Vulkanisate. Durch Addition von *p*-tert.-Isobutylphenol wurde gezeigt, daß bei der Ermüdung infolge der thermomechanischen Behandlung Radikale entstehen, deren Absättigung sich günstig auf die Lebensdauer auswirkt.

Semon, W. L. und *D. Craig* (Brecksville/USA). **Deuterierter Kautschuk.**

Den Autoren gelang es, den für vergleichende Studien sehr wichtigen deuterierten Kautschuk auf folgendem Wege herzustellen: Aus Aceton-H_6 gewonnenes Aceton-D_6 wurde in Gegenwart von KOD mit Acetylen-D_2 zum Dimethyläthinylcarbinol-D_8 umgesetzt und dieses zum Dimethylvinylcarbinol-D_{10} deuteriert. Letzteres ließ sich über Aluminiumoxyd-Kontakt zum Isopren-D_8 dehydratisieren, das mit Hilfe eines *Ziegler*-Katalysators aus Aluminiumtrialkyl und Titantetrachlorid zum deuterierten Kautschuk polymerisiert werden konnte. Das Infrarotspektrum des Deuteriumkautschuks wurde mit den Spektren der Wasserstoffkautschuk-Typen verglichen. Weiterhin wurde der deuterierte Kautschuk vulkanisiert und danach auf seine Zerreißfestigkeit und Bruchdehnung geprüft, sowie im Infrarotspektrographen untersucht. Röntgendiagramme von kristallisierten Proben bewiesen, daß er mit Naturkautschuk isomorph ist. Auch einige physikalische Eigenschaften von Synthese-Zwischenprodukten fanden Erwähnung.

Radcliff, R. R., J. S. Rugg, A. L. Moran u. *M. A. Smook* (Wilmingtom/USA). (Vorgetragen von *T. Gabris*). **Viton A. Ein fluorhaltiges Elastomer.**

Viton A ist ein neuerdings entwickeltes – ungefähr 65% Fluor enthaltendes – Copolymer aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen, das sich durch ungewöhnlich hohe Beständigkeit gegen Hitze und Chemikalien auszeichnet. In letzter Zeit wurde das Elastomer noch zum Viton A–HV verbessert, das gegenüber dem Viton A eine erhöhte Viskosität und infolgedessen leichtere Füllbarkeit aufweist. – Die Vulkanisation von Viton A kann durch polyfunktionelle Amine, organische Peroxyde oder Anwendung energiereicher Strahlen bewirkt werden. In den beiden ersten Fällen wurden beste physikalische Eigenschaften und gute Alterungsbeständigkeit erzielt. Im allgemeinen setzt man den Mischungen bei der Vulkanisation auch ein Metalloxyd, das als Säureneutralisator wirkt, und Füllstoffe zu, deren Eignung und richtige Menge von wesentlicher Bedeutung für die optimale Hitzebeständigkeit der Vulkanisate ist. Richtig aufgebaute Viton-A-Mischungen führen zu Vulkanisaten, die noch bei 200° C nahezu unbegrenzt einsatzfähig sind. Die Widerstandsfähigkeit der Vulkanisate gegen viele Chemikalien und Öle, zum Beispiel das als Treibstoff für Düsenflugzeuge verwendete JP-4-Öl, ist sehr gut, wenn man von einigen Ausnahmen, wie den Ketonen und anderen stark polaren Lösungsmitteln absieht. Wegen ihrer ausgezeichneten Eigenschaften sind Viton A-Vulkanisate speziell für Ringe, Packungen, Drahtisolierungen u. ä. geeignet.

Lorenz, O. u. *E. Echte* (Hannover). **Kinetische Untersuchungen der beschleunigten Schwefelvulkanisation.**

Es wurde über Arbeiten berichtet, die sich mit der Abnahme des freien Schwefels in Abhängigkeit vom Vulkanisationssystem, sowie mit der Bindungsart des in den Vulkanisaten gebundenen Schwefels beschäftigten. Die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante der Schwefelabnahme werden im wesentlichen durch den verwendeten Beschleuniger und die vorgegebenen Mengen der Mischungsbestandteile bestimmt. Je nach der Art des zugegebenen Beschleunigers kann die Reaktionsordnung bei 0. oder 1. oder zwischen 0. und 1. Ordnung liegen. Der Einfluß der Art und Menge der Mischungsbestandteile auf die Geschwindigkeitskonstante wurde am Beispiel der durch Mercaptobenzothiazol (MBT) beschleunigten Schwefelvulkanisation demonstriert. Ist neben MBT nur ZnO zugegen, dann sind die Geschwindigkeitskonstanten (1. Ordnung) der Schwefelabnahme und der durch die reziproke Quellung gemessenen Vernetzungsreaktion geschwindigkeitsgleich und unabhängig von der Menge des zugesetzten Beschleunigers. Enthalten die Mischungen aber fettsaure Zinksalze, dann wird dadurch nicht nur die Aktivierungsenergie herabgesetzt, sondern die Vernetzung verläuft auch schneller als die Schwefelabnahme, und die Geschwindigkeitskonstanten (1. Ordnung) der Schwefelabnahme und der Vernetzung steigen mit der Menge des zugesetzten MBT an, allerdings nur, bis das molare Mischungsverhältnis MBT:Zinkstearat = 4:1 erreicht ist. Weiterhin konnte ermittelt werden, daß bei der Vulkanisation in Gegenwart von MBT beträchtliche Mengen an ZnS (8–14% des umgesetzten Schwefels) gebildet werden, wobei diese Reaktion möglicherweise mit dem Entstehen disulfidischer Brücken zusammenhängt. Die Bildung der bei der Vulkanisation ebenfalls entstehenden polysulfidischen Bindungen soll bei Beginn der Vulkanisation relativ schnell einsetzen, bei längeren Vulkanisationszeiten ist aber ihre Umlagerung in stabilere Schwefelverbindungen wahrscheinlich.

Müller, F. H. (Marburg/Lahn). **Kalorimetrische Messungen bei Deformation von Kautschuk.**

Die thermischen Effekte bei der Deformation von Kautschuk waren zwar schon Gegenstand eingehender Untersuchungen und gaben bekanntlich Anlaß zur Aufstellung der thermodynamisch-statistischen Theorie der idealen Kautschukelastizität. Da aber der ideale Vorgang beim Zug-Dehnungsverhalten von Kautschuk normalerweise sowohl von reversiblen, wie auch von irreversiblen Effekten überlagert wird, schien eine wesentliche und erweiterte Ergänzung der Untersuchungen notwendig. Daher wurde ein Verstreckungskalorimeter entwickelt, das eine unmittelbare und sehr empfindliche Messung (bis zu einigen mcal) der bei der Verformung auftretenden Wärmetönungen, neben den zugehörigen mechanischen Energien gestattet. Kalorimetrische Untersuchungen von Polyisobutylen zeigten, daß die erste Dehnung eines vorher lange Zeit ungedehnten Materials mit einer Erhöhung der inneren Energie um 49% verbunden war, also nur die Hälfte der mechanischen Arbeit als Erwärmung erschien, während sich das einmal verformte Material bei weiteren Deformationen praktisch wie idealer Gummi verhielt. Untersuchungen an anderen gefüllten und ungefüllten Kautschukvulkanisatproben ergaben weitere sehr interessante Einblicke; und man muß aus diesen Experimenten entnehmen, daß das Bild des idealen Kautschuks mit reinem Entropieverhalten bei den untersuchten Vulkanisaten eine nur sehr grob zutreffende Idealisierung darstellt, und daß ein erheblicher Teil der elastischen Deformationsenergie doch in einer Beanspruchung der molekularen Kraft-

felder und nicht in einer Änderung der Entropie durch statistische Orientierung der Segmente besteht.

Kruse, J. u. *T. Timm* (Hamburg). **Die Temperaturabhängigkeit des mechanischen und spannungsoptischen Verhaltens von Elastomeren.**

Es wurden die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls (K_2) und der spannungsoptischen Konstanten (K_1) bei verschiedenen kautschukelastischen Polymeren untersucht. Die dabei gefundenen Temperaturfunktionen zeigen charakteristische Abweichungen Δa_2 und Δa_1 von den Werten, die für idealen Kautschuk auf Grund der von verschiedenen Forschern theoretisch begründeten Proportionalität zwischen K_2 bzw. $1/K_1$ und der absoluten Temperatur zu erwarten sind. Diese Abweichungen werden molekularphysikalisch anschaulich gedeutet. So sollen die negativen Δa_2 und Δa_1-Werte dadurch zustande kommen, daß die Haftpunkte nicht alle thermostabil sind. Wenn sich aber bei einer Temperaturerhöhung nebenvalente – und in gewisser Weise kristallähnliche – Bindungen zwischen benachbarten Molekülen lösen, dann sollte der Stoff dadurch wärmeweicher werden. Demgegenüber wird bei positiven Δa_2- und Δa_1-Werten angenommen, daß durch die Erwärmung Blockierungen sperriger Molekülteile aufgehoben werden, so daß diese Molekülteile dann bei der höheren Temperatur einen Beitrag zur Entropieelastizität leisten können und infolgedessen den Temperaturkoeffizienten erhöhen. Dementsprechend wurden positive Δa_2- und Δa_1-Werte hauptsächlich bei stärker vernetzten Elastomeren festgestellt. Der Zusammenhang zwischen den Werten von Δa_2 bzw. Δa_1 und dem Molekülbau wird deutlich, wenn man die einzelnen Werte von Δa_2 und Δa_1 in ein Koordinatensystem einträgt. K_1 hängt dabei besonders mit den Eigenschaften der Molekülkette, ihrer Orientierbarkeit und Kristallisierbarkeit zusammen, während K_2 darüber hinaus in starkem Maße durch die Struktur des Netzwerkes und die Molekülkohäsionskräfte beeinflußt wird. Beim Naturkautschuk wurde gefunden, daß die optische Anisotropie der beweglichen Molekülteile bei Temperatursteigerung zunimmt, obwohl sie in dem untersuchten Temperaturbereich konstant sein sollte. Dies Verhalten ist am einfachsten zu erklären, wenn man annimmt, daß bei Naturkautschuk ein gewisser Teil der beweglichen Moleküle nicht isoliert, sondern mit Nachbarmolekülen zusammen Wärmebewegungen ausführt, daß aber dieser Zusammenhang bei Temperatursteigerung fortschreitend gelöst wird, so daß die optische Anisotropie zunimmt. Da sich dabei aber zugleich die Anzahl der am deformationselastischen Vorgang beteiligten Moleküle erhöht, wird das Material in Bezug auf den E-Modul wärmehärter. Diese Betrachtungsweise wird dadurch gestützt, daß die auf den nachbarlichen Zusammenhang der Molekülteile hinweisenden Phänomene nur bei den Elastomeren, die auch Dehnungskristallisation zeigen, besonders ausgeprägt sind. Beim Naturkautschuk scheint der Zusammenhang der Moleküle im Latexzustand besonders stark zu sein, denn die $1/K_1$-Werte sind hier am größten. Mastikation und Vulkanisation setzen die $1/K_1$-Werte und zugleich die negativen Δa_1-Werte herab, lösen also die Molekülassoziationen. Nach der Ansicht der Autoren soll es sich bei diesen Assoziationen übrigens nicht etwa um kristallisierte Bezirke, sondern um Nahordnungen handeln, wie sie etwa auch in Flüssigkeiten gegeben sind.

Umminger, O. (Marl-Hüls). **Die elektrostatische Aufladung und das Problem ihrer Messung.**

Bekanntlich können hochisolierende Substanzen, wie zum Beispiel Gummimischungen, die keine elektrisch leitenden Füllstoffe enthalten, durch Reibung an ebenfalls nichtleitenden Körpern elektrostatisch aufgeladen werden. Diese elektrische Aufladung ist für viele Anwendungszwecke nicht nur hinderlich, sondern auch sehr gefährlich, so daß ihre Beseitigung notwendig ist. Der Verfasser hat daher in seinem Vortrag erörtert, auf welche Weise elektrostatische Aufladungen entstehen können, wie man die Entstehung verhindern oder bereits vorhandene Aufladungen beseitigen kann, welche Methoden zur Messung angewendet werden können und wie man zu Meßzwecken Aufladungen erreicht, die reproduzierbar sind. Als Faktoren, die das elektrostatische Verhalten eines Stoffes vor allem bestimmen, wurden vom Vortragenden a) der Oberflächenwiderstand, b) die Dielektrizitätskonstante, c) der Durchgangswiderstand, d) die Luftfeuchtigkeit, e) die Feuchtigkeitsaufnahme des Körpers, besonders seiner Oberfläche, f) die Temperatur, g) die Beschaffenheit der Oberfläche (Reibungskoeffizient), h) feste Beimengungen der Luft (Staub) und i) die elektrische Vorbehandlung genannt. – Von den zur Messung besonders geeigneten modernen Meßgeräten wurden das Statometer nach *Haase* und das Feldstärke-Meßgerät nach *Schwenkhagen* näher beschrieben. Es wurde darauf hingewiesen, daß bei exakten Untersuchungen ein gewisser Aufwand nicht zu vermeiden ist, während es für die Praxis oft genügen wird, mit Hilfe einer einfacheren Meßanordnung die elektrostatischen Aufladungen, z. B. von verschiedenen Probekörpern, nur größenordnungsmäßig zu vergleichen.

Watson, J. W. u. *R. Jervis* (Birmingham/Großbritannien). (Vorgetragen von *G. Angerer*). **Die Bedeutung von freien Radikalen für den Verstärkungsvorgang.**

Um zu beweisen, daß die Verstärkerwirkung eines Füllstoffes auf chemischer Bindung beruht, genügt es nicht, zu zeigen, daß der Füllstoff an seiner Oberfläche mit dem Kautschuk reagiert, sondern es muß auch geprüft werden, inwieweit derartige Reaktionen zur Verstärkung beitragen. Trotz zahlreicher Versuche gelang es aber bisher nicht, zwischen dem *Bound*-Rubber-Anteil und der Verstärkerwirkung von Rußen eine eindeutige Beziehung zu finden. Die Autoren haben sich dieser Frage unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von *W. F. Watson* angenommen und sind zu dem Ergebnis gelangt, daß der *Bound*-Rubber-Gehalt in den meisten Fällen proportional der spezifischen Oberfläche ist, daß also die Größe des *Bound*-Rubber-Anteils die Verstärkerwirkung der Ruße nicht besser kennzeichnet als die Größe der spezifischen Oberfläche. Einzig im Falle des Graphon, eines besonders vorbehandelten Rußes, ging der *Bound*-Rubber-Gehalt Hand in Hand mit der Verstärkerwirkung. Die Versuche haben nicht bestätigen können, daß die zur Verstärkung beitragende chemische Wechselwirkung bereits während des Walzvorganges stattfindet. Um hier weitere Einblicke zu erhalten, wurde versucht, in einem hochaktiven Ruß alle Radikalacceptorstellen durch Behandlung mit freien Radikalen abzusättigen, zum Beispiel durch Erwärmen mit wäßriger Kaliumpersulfat- oder Natriumhypochloritlösung. Tatsächlich ging infolge der Behandlung die Verstärkerwirkung zurück, woraus geschlossen wurde, daß sie eng mit Radikalreaktionen zwischen Ruß und Kautschuk zusammenhängt. Das Zug-Dehnungsverhalten der unvulkanisierten Mischung wurde durch die Behandlung mit freien Radikalen nicht beeinflußt. Daraus kann man wiederum entnehmen, daß die Radikalreaktion, die zur Verstärkung beiträgt, nicht während des Walz- oder Mastiziervorganges, sondern erst während der Vulkanisation stattfindet.

Ecker, R. (Leverkusen). **Versuche zur Aktivierung heller Verstärkerfüllstoffe.**

Während Kieselsäuren und auch Aluminium- und Calciumsilikate in Bezug auf eine Reihe ihrer gummi-

technischen Eigenschaften ähnliche Verstärkereigenschaften wie Ruße zeigen, sind die mit ihnen erreichten Abriebwiderstände und der hohe Anteil an bleibender Zug- und Druckverformung doch noch recht unbefriedigend. Dem Vortragenden gelang es nun, durch einige Maßnahmen, so durch Änderung der Mischungstemperatur, durch Temperungsprozesse und vor allem durch Einsatz geeigneter „Promotors" wesentliche Verbesserungen zu erzielen und im Laborversuch Abriebwerte zu erreichen, die in der Größenordnung der hochaktiven Ruße lagen. Aus der Tatsache, daß gerade Oxydations-, Reduktions- und Antioxydationsmittel sowie Beschleuniger eine günstige Beeinflussung der Bindungsmechanismen zwischen Kautschuk und Kieselsäurefüllstoffen bewirken, ergibt sich die Notwendigkeit, nicht nur grenzflächenphysikalische Betrachtungen zur Deutung des Verstärkungsmechanismus heranzuziehen, sondern auch chemische, vor allem radikalische Reaktionen zwischen Kautschuk und Füllstoff anzunehmen.

Braendle, H. A., G. L. Heller u. *J. W. White* (New York/USA). **Die kolloide Phase der Ruß-Kautschuk-Verstärkung.**

Es wurden die Vorteile des *Columbian*-Verfahrens zum Einmischen von Ruß in Kautschuk besprochen. Das Verfahren gibt unter anderem die Möglichkeit, eine sonst unerreichbare Dispersion des Rußes im Kautschuk und dadurch eine gleichmäßigere Verteilung des Rußgels im Vulkanisat zu erreichen. Durch die Vermeidung von Schutzkolloiden oder irgendwelchen Verteilern werden Störungen, zu denen solche Stoffe führen können, vermieden. Der Abrieb der Vulkanisate war höher, als wenn nach dem sogenannten Trockenmischverfahren gearbeitet wurde.

Brooks, M. C., F. W. Boggs u. *R. H. Ewart* (Wayne, New Jersey/USA). **Einfluß des chemischen Charakters der Füllstoff-Oberfläche auf die Verstärkerwirkung des Füllstoffes.**

Um festzustellen, in welcher Weise die Verstärkerwirkung von Füllstoffen von der Beschaffenheit ihrer Oberfläche abhängt, wurde die Oberfläche von Silikatfüllstoffen modifiziert. Es zeigte sich, daß bei Kondensation von olefinische Doppelbindungen enthaltenden Organosilanen auf der Füllstoffoberfläche und anschließender Kovulkanisation des modifizierten Füllstoffes mit dem Elastomeren chemische Bindungen eingeführt werden konnten, die zu einer bedeutenden Verbesserung zahlreicher Eigenschaften der Vulkanisate führten. Dabei wurden bei SBR und Naturkautschuk die besten Verstärkereigenschaften erreicht, wenn durch Vinyldoppelbindungen modifiziert wurde, während bei Butylkautschuk schon die weniger reaktionsfähigen Cyclohexenylgruppen eine maximale Verstärkerwirkung herbeiführten. Es wurden neue Silanverbindungen entwickelt, die in der Lage sind, die Verbesserungen bereits im Verlaufe der normalen Mischvorgänge für Kautschuk zu bewirken. Die besten dieser Silanverbindungen waren Reaktionsprodukte von Alkenylchlorsilanen mit Glycolen. Besonders auffallende Verbesserungen an mit feinkörnigen Siliconfüllstoffen bzw. mit Kaolin gefüllten Butylvulkanisaten wurden mit Cyclohexensilanen erzielt.

Edwards, D. C. u. *E. B. Storey* (Sarnia/Canada). **Die Verbindung zwischen Butylkautschuk und Ruß.**

Extraktionsmessungen an Mischungen aus Ruß und niedermolekularem Butylkautschuk (MG bei 12000) haben gezeigt, daß durch den Ruß – unabhängig von der Gelierung des Polymerisates selbst – ein Unlöslichwerden des Polymerisates hervorgerufen wird. Die Mengen an unlöslich gemachtem Polymerisat scheinen dabei der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht des Butylkautschuks proportional zu sein, und es wird daher angenommen, daß ein Zusammenhang zwischen der Menge des gebildeten *Bound*-Rubber und der Größe der geknäuelten Polymerisatmoleküle besteht. Die beobachteten Mengen an gebundenem Polymerisat können annähernd durch das Volumen einer Schale, die um das Rußteilchen herum liegt, wiedergegeben werden, wobei die Dicke dieser Schale proportional der mittleren Entfernung von einem Ende der Polymerisatketten zum anderen ist. Durch Hitzebehandlung und manche chemische Agentien (Promotors) wird die Bindungsbildung gefördert. Der Einfluß der Hitzebehandlung auf das Zug-Dehnungsverhalten ist dabei wohl teilweise den zusätzlichen Bindungen im Vulkanisat, teilweise aber auch einer besseren Dispergierung zuzuschreiben. Eine Untersuchung der Vakuolenbildung in gedehnten Vulkanisaten gab qualitative Hinweise dafür, daß verstärkende Polymerisat-Ruß-Bindungen sowohl im Vulkanisat, wie auch schon in den unvulkanisierten hitzebehandelten Mischungen vorliegen.

Le Bras, J. (Paris/Frankreich). **Neuartige Betrachtungen der Alterungsprobleme des Kautschuks.**

Frühere Untersuchungen über das Alterungsverhalten des Kautschuks führten zu dem Ergebnis, daß der Alterungsschutz im wesentlichen auf einer Verlangsamung der Oxydationsgeschwindigkeit, das heißt einer Verlangsamung der durch den Sauerstoff eingeleiteten und zu Molekülkettenbrüchen führenden Reaktion beruht. Im Jahre 1943 wurde nun beobachtet, daß gewisse Alterungsschutzmittel, die man auch Desaktivatoren nennt und zu denen z. B. das Zinkmercaptobenzimidazol gehört, den Abbau der mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate während des Alterungsverlaufes deutlich verzögern, ohne dabei jedoch einen großen Einfluß auf die Absorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes auszuüben.

Messungen des Relaxationsverhaltens während der Alterung zeigten, daß die klassischen Alterungsschutzmittel vor allem die kontinuierliche Relaxation, die die Netzwerkbrüche anzeigt, verändern, während die Desaktivatoren einen Einfluß auf die diskontinuierliche Relaxation, die die Bildung der intermolekularen Querverbindungen während der Versuchsablaufes erkennen lassen soll, ausüben. Nach den vom Verfasser vorgenommenen Untersuchungen vermindern also die klassischen Alterungsschutzmittel tatsächlich vor allem den oxydativen Abbau, während die Desaktivatoren der Alterung durch Bildung neuer zusätzlicher Querverbindungen entgegenwirken. Die Desaktivatoren wirken demnach wie Beschleuniger, die eine Nachvulkanisation hervorrufen, und eine solche Nachvulkanisation konnte auch durch Messung der zusätzlichen Schwefelabnahme während der Alterung bewiesen werden. Mit Hilfe dieser neuen Ansichten über die Alterungsschutzmittel ist es möglich, zahlreiche, bisher schwer verständliche Erscheinungen zu erklären.

Luttropp, H. (Schkopau). **Quellung und Entquellung von Weichgummi.**

Das Quellverhalten von verschiedenen Vulkanisaten aus Naturkautschuk und verschiedenen Synthesekautschuken wurde untersucht, wobei als Quellmittel aliphatische, aromatische und darunter auch chlorierte Kohlenwasserstoffe, sowie Alkohole, Äther, Ketone, Ester u. a. m. verwendet wurden. Der Vortragende teilte an Hand zahlreicher Abbildungen und Tabellen die Ergebnisse seiner ausführlichen Untersuchungen mit und erwähnte die verschiedenen Faktoren, durch die das Quellverhalten beeinflußt wird. Der Verlauf der Zerreißfestigkeit und der Bruchdehnung in Abhängig-

keit von der Quellung und Entquellung, sowie die Temperaturabhängigkeit des Quellungsverlaufes wurden näher untersucht. Bei Verwendung bestimmter Quellmittel wurde gefunden, daß die gequollenen Vulkanisate nach vollständiger Entquellung ihre Ausgangseigenschaften unverändert wieder zurückgewannen. Daraus kann geschlossen werden, daß durch das eindringende Quellmittel in erster Linie physikalische „Bindungen", etwa zwischen Kautschuk und Füllstoffteilchen, aufgehoben werden, dieselben sich aber nachher wieder rekonstruieren. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen unterstützen diese Anschauung.

Westlinning, H. (Kalscheuren). **Neuere Arbeiten über Mischen und Dispersion von Aktivrußen in Naturkautschuk.**

An Hand zahlreicher Abbildungen und Tabellen zeigte der Vortragende, daß mit Hilfe des Zweistufenmischverfahrens bei den geprüften Rußtypen ISAF, HAF und CK 3 einwandfreie Dispersionen erzielt werden können. Da die Kautschuktemperatur im Augenblick des Zusammentreffens von Ruß und Kautschuk im Mischer von wesentlicher Bedeutung ist, erscheint es möglich, daß man beim Einstufenmischverfahren die Dispersionen verbessern kann, wenn man die Temperatur der Mischungen niedrig hält.

Schoon, Th. G. F. u. *K. S. Nio* (Bogor/Indonesien). **Dehnungsunabhängige Anomalien einiger physikalischer Eigenschaften von Naturkautschuk-Vulkanisaten.**

Bereits bei früheren Untersuchungen anderer Autoren wurde gefunden, daß im ersten Dehnungsbereich des Spannungs-Dehnungs-Diagramms von Naturkautschuk Unstetigkeiten auftreten. Der Vortragende konnte diesen Befund bestätigen und teilte den Dehnungsverlauf auf Grund der bei seinen Experimenten erhaltenen Resultate in mehrere Abschnitte ein, die von ihm durch Beschreibung der Dehnung, des Fließens der Änderung des spez. Volumens usw. genau charakterisiert wurden. Der verwendete Beschleuniger beeinflußte die Lage der Dehnungsbereiche. Nach den Ergebnissen der Arbeiten des Vortragenden kann es als bewiesen gelten, daß die Anomalien auf Fließvorgänge zurückzuführen sind. Man muß offenbar den Dehnungsprozeß als eine Folge von elastischer Dehnung und plastischem Fließen auffassen, wobei jeder Dehnungsabschnitt durch einen ziemlich plötzlich auftretenden Fließvorgang vom nächsten Dehnungsbereich getrennt wird. Durch das plastische Fließen wird jedoch das Material selbst diskontinuierlich verändert, so daß die Auffassung von *Ornstein* u. Mitarb., daß thermodynamisch eine Art Phasenübergang auftritt, vertretbar erscheint. Es handelt sich wahrscheinlich um Änderungen im kolloiden und nicht im molekularen Gebiet. Eine einfache Erklärung ist möglich, wenn man Kautschuk als Packung elastisch deformierbarer sphärokolloider Makromoleküle auffaßt.

Schoon, Th. G. F. u. *D. I. Nazeni* (Bogor/Indonesien). **Einfluß des während des Vulkanisationsprozesses herrschenden Druckes auf einige mechanische Eigenschaften ungefüllter Naturkautschuk-Vulkanisate.**

Um festzustellen, ob Druckänderungen einen wesentlichen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften von Prüfvulkanisaten haben, wurde eine besondere Vulkanisationsform konstruiert, die es gestattete, den während des Vulkanisationsprozesses herrschenden Druck konstant zu halten und zu messen. Bei den damit durchgeführten Untersuchungen, in deren Verlauf Drucke zwischen 40 und 1000 kg/cm² eingestellt wurden, zeigte es sich, daß die Moduli – besonders bei höheren Stearinsäure-Zusätzen – in Abhängigkeit vom Vulkanisationsdruck bis zu 60% verändert wurden. Aus diesem Resultat ergibt sich, daß ohne Druckstandardisierung hergestellte Prüfvulkanisate eine zusätzliche, durch Druckschwankungen verursachte Streuung in den Modulwerten aufweisen können. In geringem Maße wird auch die Rückprallelastizität durch den Vulkanisationsdruck beeinflußt, während die Härte und das spez. Gewicht der Vulkanisate weitgehend druckunabhängig zu sein scheinen.

Buchbesprechungen

Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik. Von *O. Fuchs*-Konstanz (Grundlagen der chemischen Technik, Band 2). 496 Seiten mit 98 Abbildungen (Aarau und Frankfurt a. M. 1957, H. R. Sauerländer & Co.). Preis: geb. DM 37,—.

Das vorliegende Werk will mit den Mitteln und Denkweisen der physikalischen Chemie in die chemische Technik, im besonderen in die Verfahrenstechnik hineinführen. Dementsprechend hat der Verfasser die Auswahl aus dem großen Stoffvorrat der physikalischen Chemie getroffen. Es werden die Besonderheiten und die Gesetze der einzelnen Zustände der Materie: gasförmiger, flüssiger und fester Zustand, gut verständlich dargelegt. Weiter werden sehr klar die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes und die der chemischen Kinetik behandelt. Für den Studierenden wird die Durcharbeitung allerdings oft nicht leicht gemacht, weil das didaktische Moment weitgehend in der Darstellung fehlt. Auf die Begründung mancher Gesetzmäßigkeiten wird oft zu wenig eingegangen.

Sehr schön führt der Verfasser den jungen Chemiker und Verfahrenstechniker auf die Benutzung der für den Praktiker so wichtigen großen Tabellenwerke hin. Überhaupt sind die Hinweise auf die bedeutungsvollsten Spezialwerke für die einzelnen Teilgebiete sehr gut ausgewählt. Man vermißt eindringliche Beispiele, welche zeigen, wie man die Mittel, welche die physikalische Chemie bietet, in der chemischen Technik zweckmäßig anwendet. Der Referent hätte Beispiele wie die physikalisch-chemische Behandlung der Methanolsynthese oder des Deaconprozesses gerne noch viel zahlreicher gesehen. Gerade Beispiele dieser Art wirken sowohl auf den fortgeschrittenen Studierenden zur Vertiefung seines Wissens sehr anregend und geben dem jungen Akademiker in der Praxis eine sehr wertvolle Hilfe. In dieser Richtung sollte bei einer Neuauflage das Buch ausgebaut werden.

Alles in allem wird das vorliegende Buch jedem Chemiker und Ingenieur ein wertvolles und ihn förderndes Werk sein, sowohl in den höheren Semestern des Studiums wie in den ersten Jahren der Praxis. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich.

H. Zorn (Wien)

Chemie der Eiweißkörper. 2. Auflage. Von *E. Waldschmidt-Leitz*-München. XII, 222 Seiten mit 1 Abbildung und 36 Tabellen (Stuttgart 1957, Ferdinand Enke Verlag). Preis: geb. DM 32,—.

In der deutschsprachigen Literatur gibt es wohl kein Buch oder Handbuchartikel über die Proteine, das mit dem vorliegenden garnicht so umfangreichen Werk von *Waldschmidt-Leitz* vergleichbar wäre. Beim oberflächlichen Durchblättern des Buches meint man eine jener Literaturaufzählungen vor sich zu haben, deren Wert vielfach zu wünschen übrig läßt. Beginnt man aber an einer beliebigen Stelle zu lesen, so wird man von der darstellerischen Kunst des Verfassers gefesselt, der eine Fülle von Literaturmaterial (663 Zitate) in eine ansprechende Form gebracht hat.

Es ist nicht nur eine Einführung in das Gebiet, die sich hervorragend liest, sondern gleichzeitig ein Nachschlagewerk für den, der sich in größeren Zügen über das Gebiet orientieren will. 6 Kapitel, über die Aminosäuren als Eiweißbausteine, Peptide, über die Eigenschaften und Reaktionen der Proteine, den Abbau (nichthydrolytischer und hydrolytischer Art), die Eiweißstruktur und eine ausführliche Besprechung einzelner Proteine, zeigen eine erfreuliche Geschlossenheit der Darstellung des Gebietes, von einem Standpunkt, der bewußt die chemischen Aspekte betont.

Die physikalisch-chemischen und physiologischen Eigenschaften werden nur in großen Zügen behandelt, was zwar wegen des Fehlens eines entsprechenden Werkes bedauerlich ist, aber wohl nicht in den Plan des vorliegenden Buches passen würde.

In der zweiten Auflage soll nach den Angaben des Verfassers die hauptsächliche Literatur des Gebietes bis 1955 berücksichtigt sein; einige vom Referenten vorgenommene Stichproben (optische Drehung, Denaturierung, Dissoziation des Serumalbumins) konnten dies nicht bestätigen, doch mag dies daran liegen, daß man über das, was wichtig ist, verschiedener Meinung sein kann.

Im großen ganzen ein empfehlenswertes Buch, das in der Bibliothek keines Eiweißchemikers fehlen sollte. *J. Stauff* (Frankfurt a. M.)

Polymer Solutions (Polymere Lösungen). Von *H. Tompa*-Brüssel. XIV, 325 Seiten mit 93 Abbildungen und 9 Tabellen (London 1956, Butterworths Scientific Publications, Ltd.). Preis: geb. £ 2.15.0.

Es ist eigentlich erstaunlich, wie ein relativ engbegrenztes Gebiet wie das der Lösungen von ungeladenen Fadenmolekülen eine derartige Beachtung in der wissenschaftlichen Behandlung gefunden hat, daß in wenig mehr als zwei Jahrzehnten ein Buch von etwa 300 Seiten kaum ausreicht, um die hauptsächlichsten Ergebnisse mitzuteilen. Hier ist, wie kaum je, das treibende Interesse der nutzbringenden Anwendung zu spüren, das die Möglichkeit der Erforschung unbekannter Gebiete widerspiegelt.

In dem vorliegenden Buch ist das umfangreiche Material über Lösungen von Polymeren, was evtl. noch in Handbüchern zu finden ist, zusammenhängend dargestellt. Durch eine Einleitung (73 S.), die Hinweise auf die thermodynamischen und statistischen Grundlagen der Behandlungsmethoden von Lösungen gibt, wird die eigentliche (statistische) Theorie der Polymerenlösungen nach der *Flory*schen Methode und der des Gittermodells entwickelt. Daran schließen sich sofort die generalisierten Theorien und speziellen Fälle an. Diese Grundlagen jeder Theorie der Lösungen von Polymeren werden z. T. vollständig entwickelt, teils aber nur qualitativ erklärt, wobei für die genauen Zusammenhänge immer wieder auf die Originalarbeiten verwiesen wird. Diese Methode, die dem Leser die Arbeit erleichtert, da sie ihm schnell eine Überblick über das Gebiet verschafft, hat ihre Vorteile, aber richtig versteht man es doch nur dann, wenn man eine lückenlose Ableitung – die man sich gegebenenfalls auch erarbeiten muß – vor sich hat. Ein richtiges Einarbeiten in das Gebiet ist trotz aller Kunst des Verfassers, die Kost schon in verdaulichen Bissen darzubieten, nur möglich, wenn die allerdings reichlich zitierte Originalliteratur herangezogen wird.

In dieser Weise sind auch die weiteren theoretischen Kapitel über osmotischen Druck, Phasenbeziehungen, Viskosität und Lichtstreuung abgefaßt; das Kapitel über experimentelle Ergebnisse, die Messungen des Dampfdrucks und der Mischungswärmen ebenso wie die schöne Darstellung über die Kettenkonfiguration muß man davon ausnehmen.

Für den Fachmann dieses Gebietes ist das Buch ein Vergnügen, denn das Vermögen des Verfassers, die vielfach komplizierten Sachverhalte in knapper und übersichtlicher Form darzustellen, ist wirklich beachtlich. Für den, der sich einarbeiten und die Zusammenhänge verstehen möchte, ist es jedoch nicht mehr und nicht weniger als ein guter Leitfaden. *J. Stauff* (Frankfurt a. M.)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 28: **Calcium.** Teil B, Lieferung 2. XIV, 392 Seiten mit 46 Abbildungen (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 219,—.

Viele der Calciumverbindungen sind als klassische Stoffe der anorganischen Chemie sowohl technisch von besonderer Bedeutung wie auch in wissenschaftlicher Hinsicht interessant und daher besonders eingehend untersucht. Deshalb wurde das im Teil B des Calciumbandes zu behandelnde Material über die Calciumverbindungen nach zwei Gesichtspunkten aufgeteilt: Die vor etwa anderthalb Jahren erschienene Lieferung B 1 enthielt die Technologie aller wichtigeren Calciumverbindungen, während in der nun vorliegenden zweiten Lieferung die systematische Besprechung *aller* Calciumverbindungen beginnt. Der Teil B 2 enthält in der Reihenfolge des *Gmelin*-Systems die Verbindungen des Calciums mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, mit den Halogenen und gegebenenfalls mit den Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen dieser Elemente. Von den Verbindungen des Calciums mit Schwefel wurden noch das Sulfid einschließlich Hydrogensulfid und Polysulfiden, das Sulfoxylat und das Dithionit aufgenommen, die weiteren Schwefelverbindungen vom Calciumsulfit ab sollen in der nächsten Lieferung behandelt werden. Bei den einzelnen Salzen werden natürlich auch die Komplex- und Additionsverbindungen mit anorganischen und organischen Molekülen berücksichtigt.

Außer den nur in der Gasphase hinreichend sichergestellten Verbindungen des einwertigen Calciums mit Wasserstoff und den Halogenen leiten sich alle anderen Verbindungen vom zweiwertigen Calcium ab. Weil außerdem das Calcium meist nur ein schwacher Komplexbildner ist, wirkt das rein chemische Tatsachenmaterial der vorliegenden Lieferung nicht so vielseitig wie die ent-

sprechenden Teile bei vielen anderen Elementen. Dafür ist jedoch die physikalisch-chemische Literatur über einige der Verbindungen besonders vielseitig, so daß hierüber umfangreiche Abschnitte aufgenommen werden mußten. Beim Calciumfluorid, dessen Gitter ein Prototyp für die Struktur vieler Feststoffe ist, füllt das Material über die physikalischen Eigenschaften mehr als 26 Seiten, bei den wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen des Calciumchlorids wird z. B. das physikalisch-chemische Verhalten dieses typisch 2-1-wertigen Elektrolyten mit besonderer Ausführlichkeit behandelt. In diesen Kapiteln werden daher auch einige neue Arbeiten berücksichtigt, die nach dem für die vollständige Literaturerfassung geltenden Schlußdatum (Ende 1949) erschienen sind. Dies ist vor allem bei der Theorie über die Verfärbung des Calciumfluorids beim Bestrahlen und bei der Elektronenemission des Flußspats der Fall, verstreut aber auch an anderen Stellen, wie z. B. bei den Eigenschaften nichtwäßriger Lösungen von Calciumchlorid. Aber auch in den Abschnitten, die den rein chemischen Tatsachen gewidmet sind, ist in einzelnen wichtigen Fällen die Literatur weitergeführt. Beim Chlorkalk, dessen Konstitution erst neuerdings gesichert werden konnte, und beim Calciumsulfid, dessen Eigenschaften bisher meist vom technischen Standpunkt aus untersucht wurden, werden zusammenfassende Handbuchartikel nachgewiesen, auch wenn sie wesentlich nach dem offiziellen Abschlußdatum des Calciumbandes erschienen sind.

C. Mahr (Marburg/L.)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 60: **Kupfer.** Teil B, Lieferung 1. XXVII, 624 Seiten mit 58 Abbildungen (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 349,—.

Das Schrifttum über das Element selbst wurde in dem bereits abgeschlossenen Teil A gesammelt, im Teil B folgen nun die Verbindungen des Kupfers. Die erste Lieferung enthält die Verbindungen des Metalles mit den Elementen Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, mit den Halogenen und mit Schwefel, Selen und Tellur einschließlich der Sauerstoffsäuren aller dieser Elemente. Aufgenommen wurden ferner die Additionsverbindungen der Kupfersalze mit anorganischen und organischen Molekülen, nicht jedoch die zahlreichen Innerkomplexverbindungen des Kupfers, die der zweiten Lieferung vorbehalten blieben. Bei den zu berücksichtigenden Stoffen handelt es sich in vielen Fällen um häufig gebrauchte und in jeder Hinsicht gründlich untersuchte Verbindungen, so daß ein sehr reichhaltiges Material verarbeitet werden mußte. Mehr als ein Zehntel der ersten Lieferung ist z. B. dem Kupfer(II)-sulfat und seinen Hydraten gewidmet, weitere dreißig Seiten beanspruchen die einfachen Komplexverbindungen dieses Salzes. Von den durch neuere Arbeiten weitgehend in ihrer Struktur aufgeklärten basischen Salzen kommen viele als Mineral in der Natur vor. Entgegen dem bisher Üblichen, die Mineralien nur im Teil A beim Vorkommen des Elementes zu beschreiben, werden in der vorliegenden Lieferung die natürlich vorkommenden Stoffe im Zusammenhang mit dem Verhalten der synthetisch hergestellten Verbindungen besprochen. Zahlreiche und gut bekannte Verbindungen, die sich sowohl von der ein- als auch von der zweiwertigen Form des Kupfers ableiten, gibt es vor allem bei den Halogeniden, beim Sulfid und beim *Oxid*. (Diese noch recht ungewohnte, aber in Analogie zu Nitrid, Sulfid, Chlorid usw. konsequente Schreibweise wird von der *Gmelin*-Redaktion erstmals in dieser Lieferung benutzt.) Sehr gering sind dagegen die Kenntnisse über höherwertige Verbindungsformen des Kupfers. Daher wird auch nur an zwei Stellen, beim Oxid etwas ausführlicher, beim Chlorid nur mit einem Zitat, über Verbindungen des dreiwertigen Kupfers berichtet. Im Teil A des Kupferbandes wurde immerhin über das Redoxpotential eines Cu^{2+}/Cu^{3+}-Systemes eine Angabe vermittelt und bei den analytischen Reaktionen die Rotfärbung einer Kupfersalzlösung durch Einwirkung von Perjodat erwähnt. Trotzdem fand der Referent in der neuen Lieferung keinerlei Angaben über Salze und Komplexverbindungen des dreiwertigen Kupfers mit Perjodat und Tellurat, die schon vor längerer Zeit beschrieben wurden und auch noch in der neuesten analytischen Literatur (*Feigl*) erwähnt werden.

Die Literatur ist vollständig berücksichtigt bis Ende 1949, in besonderen Fällen bis 1954. Für diese Weiterführung scheint im vorliegenden Band kein besonderer Schwerpunkt zu existieren, jüngere Literaturdaten finden sich vereinzelt in sehr vielen Kapiteln, bei den rein chemischen Tatsachen, wie etwa der Herstellung der Schweizerschen Lösung, bei den Kupfer-Peroxiden, beim Kupfer(III)-Oxid und bei der Hochtemperaturmodifikation des Kupfer(I)-bromides ebenso wie bei den mehr physikalisch-chemischen Daten, wo unter anderem neueste Entropiewerte, Angaben über die Gitterstruktur des Kupfersulfat-pentahydrates und neue Arbeiten über den Gleichrichtereffekt des Kupfer-(I)-sulfides aus Veröffentlichungen nach 1949 aufgenommen wurden. Vor allem werden aber die Hinweise auf neue, nach 1949 erschienene, zusammenfassende Veröffentlichungen über bestimmte Gebiete dem Benutzer der neuen Handbuchlieferung manche wertvolle Hilfe auch über das offizielle Abschlußdatum hinaus gewähren. Daß auch die besonderen Zustandsformen der einzelnen Verbindungen gebührend berücksichtigt werden, ist selbstverständlich, besonders reichhaltig sind die Angaben über die Kupfersulfid-Sole.

C. Mahr (Marburg/Lahn)

Kurze Anleitung zur technisch-chemischen Analyse. Von *L. Medicus* †. 6. Auflage von *H. Reuther*-Dresden. XII, 231 Seiten mit 57 Abbildungen (Dresden und Leipzig 1955, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis: kart. DM 9.—.

In der 6. Auflage liegt dieses für den praktisch arbeitenden Analytiker der Industrie wertvolle Büchlein vor; ein Beweis für seinen Erfolg, wozu der niedrige Anschaffungspreis auch das seinige beigetragen haben mag. Es ist erfreulich, daß der Verfasser bemüht bleibt, auch die neuesten Verfahren zu berücksichtigen, wie die Aufnahme der Flammenphotometrie in dem Kapitel „Colorimetrie" beweist. Jeder, der eine Sammlung der wichtigsten technischen analytischen Verfahren zur Hand haben will, wird das Buch nicht entbehren wollen, da es gleichzeitig eine gute Übersicht der einschlägigen Literatur enthält.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Die Raffination von Fetten und Ölen. Von *R. Lüde*-Mannheim. XII, 295 Seiten mit 86 Abbildungen und 33 Tabellen (Dresden und Leipzig 1957, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis: geb. DM 22,60.

Im Rahmen der „Technischen Fortschrittsberichte", die dem Referenten seit 35 Jahren lieb und vertraut sind, ist als 58. Band die oben gekennzeichnete Monographie erschienen, die gewissermaßen den Band 47 (3. Aufl. 1954) des gleichen Verfassers („Gewinnung von Fetten und fetten Ölen") ergänzt – und, das kann gleich hinzugesetzt werden, geschickt und erfolgreich ergänzt. Umrahmt von dem klar geschriebenen Abschnitt über Zweck bzw. Ziel der Raffination von Fetten und fetten Ölen, der Übersicht über die zusammenfassende Literatur sowie dem Namens- und Sachverzeichnis behandelt das Hauptkapitel II, S. 22–278, mit erschöpfenden Referaten und Verweisungen die speziellen Arbeitsverfahren in 17 Unterabschnitten, unter denen sich so wichtige wie die über Entsäuerung, Destillationsmethodik, Entfärbung, Entfernung von Geschmacks-Geruchsstoffen, Lagerung, Haltbarkeitserhöhung, Vitaminisierung, Färbung, Umesterung, Polymerisation usw. finden. Es ist besonders erfreulich, daß der Verfasser einerseits auch auf die Prüfverfahren zur Qualitätsbeurteilung von Speiseölen und Speisefetten sowie andererseits auch an zahlreichen Stellen und erläutert durch meist recht instruktive Abbildungen auf die Apparatur einschließlich ihrer Eignungsmerkmale bzw. Haltbarkeiten eingegangen ist. Das aber, was das vom Verlag in gewohnt mustergültiger Weise ausgestattete Bändchen vornehmlich auszeichnet, ist die Objektivität, die Reichhaltigkeit der erschöpfend gebotenen Unterlagen, die straffe Gliederung des wahrlich nicht kleinen Stoffes und die an vielen Stellen sichtbar werdende unbeeinflußt-neutrale Kritik, da, wo sie am Platze ist. Theoretiker und Praktiker werden reichen Nutzen aus der schönen Darstellung von *Lüde* ziehen, der auch (oder vielleicht gerade) im Leserkreis dieser Zeitschrift weiteste Verbreitung zu wünschen ist. *B. Waeser* (Elmshorn)

Acta Chimica. Academia Scientarium Hungarica, Sonderband 9. 498 Seiten mit 326 Abbildungen und 38 Tabellen (Budapest 1956, Ungarische Akademie der Wissenschaften). Preis: kart. ft. 110.—.

Dieser Band enthält die zusammengestellten 45 Abhandlungen und Diskussionen, die auf einer ungarisch-tschechoslowakischen Konferenz über Polarographie vorgetragen worden sind, in deutscher Sprache. Die große Fülle der vorgetragenen Themen lassen eine Einzelbesprechung nicht zu. Doch scheint dem Referenten, daß hier von kompetenter Seite (u. a. *Heyrovsky* und seine Schule) wichtige Beiträge zu diesem Gebiet geleistet worden sind, die all denen, die sich für die Polarographie interessieren, von Nutzen sind.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Bikerman, J. J.-Cambridge (Massachusetts): **Surface Chemistry. Theory and Applications.** X, 501 Seiten mit 160 Abbildungen und 64 Tabellen (New York 1958, Academic Press Inc. Publishers). Preis: geb. $ 15.00.

Bovey, F. A.-St. Paul: **The Effects of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers** (Polymer Reviews, Vol. 1) XIII, 287 Seiten mit zahlr. Abbildungen (New York) London 1958, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 8.—

Gmelins **Handbuch der anorganischen Chemie.** 8. Auflage. System-Nr. 3: **Sauerstoff**, Lieferung 3: Elementarer Sauerstoff. XI, 518 Seiten mit 100 Abbildungen (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 283,—.

Eirich, F. R.-Brooklyn, New York: **Rheology Theory and Applications.** Vol. II. XIII, 591 Seiten mit 290 Abbildungen und 52 Tabellen (New York 1958, Academic Press Inc. Publishers). Preis: geb. $ 18.00.

Hummel, D.-Stuttgart: **Kunststoff-, Lack- und Gummianalyse. Chemische und infrarotspektroskopische Methoden.** Textband 409 Seiten mit 19 Abbildungen und 26 Tabellen, Tafelband 548 Spektrenbilder auf 183 Tafeln (München 1958, Carl Hanser Verlag). Preis: geb. DM 148,—.

Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry. Von *Esmarch S. Gilreath.* VII, 421 Seiten mit 110 Abbildungen und 68 Tabellen (London 1958, MacGraw-Hill Publishing Company Ltd.). Preis: Ganzleinen 58 s.

Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion. Gasentladungs- und Plasmaphysik. Folge 2. Band 10. 124 Seiten mit 50 Abbildungen (Leipzig 1958, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.). Preis: kart. DM 18,—.

Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion. Band 11, Folge 2: **Hochfrequenzspektroskopie.** 134 Seiten mit 41 Abbildungen (Leipzig 1958, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.). Preis: kart. DM 18,—.

Drogenkunde. Handbuch der pflanzlichen und tierischen Rohstoffe. Von *Heinz A. Hoppe.* 1250 Seiten (Hamburg 1958, Cram, de Gruyter & Co.). Preis: Ganzleinen DM 78,—.

Static Electrification. Von *Leonard B. Loeb*-Berkeley. XII, 240 Seiten mit 63 Abbildungen (Berlin 1958, Springer-Verlag). Preis: Ganzl. DM 48,—.

Sauer, E.-Stuttgart, mit Beiträgen von *E. Kinkel*-Heilbronn und *K. Hagenmüller*-Ludwigsburg: **Chemie und Fabrikation der tierischen Leime und der Gelatine.** VII, 335 Seiten mit 140 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 40,50.

Tischer, F. J.-Columbus, Ohio: **Mikrowellen-Meßtechnik.** (Technische Physik in Einzeldarstellungen, Band 12). XI, 310 Seiten mit 257 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 54,—.

Vogt, E.-Marburg: **Physikalische Eigenschaften der Metalle, Band 1: Metallelektronentheorie – Thermisch elastisches Verhalten – Magnetismus.** XII, 467 Seiten mit 206 Abbildungen (Leipzig 1958, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G.). Preis: geb. DM 59,—.

Winnacker, K. und *L. Küchler*-Frankfurt a. M. (Herausgeber): **Chemische Technologie, Band I: Anorganische Technologie I.** XXIII. 767 Seiten mit 321 Abbildungen und 105 Tabellen (München 1958, Carl Hanser-Verlag). Preis: geb. DM 78,—.

Referate

1. Geschichtliches und Biographisches

Draper, A. L. (The Rice Inst., USA.). **Kolloide und Oberflächenverhalten.** (Ind. Eng. Chem. **50**, 503–511, 1958).

Übersicht über die Entwicklung der Kolloidchemie während der Jahre 1956 und 1957. Aufgliederung (in Klammern jeweils die Anzahl der zitierten Publikationen): Allgemeines (4); Gasadsorption (73); Thermodynamik der Adsorption (31); Adsorption von Flüssigkeiten (37); Gele (35); Sole (40); Emulsionen (13); Polymere und Elektrolyte [unter Ausklammerung der reinen makromolekularen Chemie] (33); Membranen (15); Rheologie (18); Ober- und Grenzflächen (48).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Nelson, R. C. (Dept. of Phys., The Ohio State Univ., Columbus, Ohio, USA.). **Energietransport zwischen Kristallen und adsorbierten Farbstoffen. I. Desensibilisierung.** (J. Opt. Soc. America **48**, 1–3, 1958).

Die Elektronenaffinitäten verschiedener desensibilisierender Farbstoffe wurden gemessen, wobei sich Werte von etwa 3.5 eV ergaben. Diese bewirkten eine Desensibilisierung der Photoleitfähigkeit in CdS-Filmen, was auf ihre Verwendbarkeit als Oberflächenfallen für Elektronen hinweist. Ein Sensibilisierungsmechanismus wird diskutiert, nach dem die Photoelektronen durch ein oder verschiedene Farbstoffmolekel serienweise gebunden werden, was zur Folge hat, daß ihr Eintreffen an den sensiblen Stellen über eine genügend lange Periode verläuft. so daß die zur Instabilität des latenten Bildes beitragenden Faktoren wirksam werden und die Empfindlichkeit dadurch sinkt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Slater, P. N. u. *W. Weinstein* (Techn. Optics Section, Imperial Coll. of Sci., and Technol., London S. W. 7, England). **Lichtdurchlaß durch sehr enge Löcher.** (J. Opt. Soc. America **48**, 146 bis 149, 1958).

Wird ein optisches System durch eine Öffnung von nicht mehr auflösbarer Größe beleuchtet, so geht der Lichtfluß durch Diffraktion an der Öffnung verloren, wenn die gewöhnlichen Bedingungen von Vollkegelbeleuchtung erfüllt sind. Formeln für die Höhe des Verlustes werden angegeben, und es wird gezeigt, daß für eine Öffnung, klein genug, um als Punktlichtquelle betrachtet zu werden, ein Beleuchtungskegel mit einer Winkelöffnung von mindestens dem dreifachen Wert der für das optische System vorausgesetzten erforderlich ist, um übermäßigen Lichtverlust zu vermeiden. Dies konnte experimentell bestätigt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Cerf, R. (Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6 rue Boussingnault, Strasbourg, Frankreich). **Dynamik der Kettenmolekeln in verdünnten Lösungen unter besonderer Berücksichtigung der nicht-Newtonschen Viskosität.** (Nature **181**, 558–559, 1958.)

Zur Prüfung seiner Theorie, nach der eine Reihe der bei Aussetzung verdünnter Lösungen von Kettenmolekeln in einem Geschwindigkeitsfeld auftretenden Erscheinungen sich erklären lassen, (J. Polymer Sci. **23**, 125, 1957; **25**, 247, 1957), wurden an einer Reihe von Polyisoprenfraktionen die Grenzviskositäten als Funktion des Geschwindigkeitsgradienten bestimmt und mit den theoretisch berechneten Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist verhältnismäßig gut, und auch dieses Beispiel zeigt erneut die Leistungsfähigkeit der Theorie bei endlichen Geschwindigkeitsgradienten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Probine, M. C., (Dominion Phys. Lab., Dept. of Sci. and Ind. Res., Lower Hutt, Neuseeland). **Eine elektrische Analogiemethode zur Voraussage der Permeabilität ungesättigter poröser Stoffe.** (Brit. J. Appl. Phys. **9**, 144–148, 1958).

Die Variation der Permeabilität ungesättigter poröser Substanz mit dem Feuchtigkeitsgehalt wurde unter Verwendung einer elektrischen Analogiemethode untersucht. Der hydraulische Widerstand eines Wasserkanals in dem porösen Material läßt sich durch einen elektrischen Widerstand darstellen und die dreidimensionale Vernetzung der Poren durch ein entsprechendes dreidimensionales Widerstandsnetz. Es wird dabei angenommen, daß bei Beteiligung sämtlicher Einzelwiderstände im Netz der elektrischenWiderstand längs einander entgegengesetzter Flächen der Kombination der Sättigungspermeabilität umgekehrt proportional sei. Leere Poren sind wirkungslos für den Flüssigkeitstransport, so daß der Trocknung des Stoffes die fortschreitende Abdrosselung der Widerstände entspricht, die die größten der gefüllt bleibenden Poren versinnbildlichen. Auf diese Weise läßt sich die Permeabilitätsabnahme beim Austrocknen des Materials auf seinen Feuchtigkeitsgehalt beziehen. Die Voraussagen nach dieser Analogiemethode entsprechen gut den experimentell bestimmten Werten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gotohi, R., T. Hanai u. *N. Koizumi* (Inst. for Chem. Res., Kyoto Univ., Takatsuki, Osaka, Japan). **Feuchtigkeitseinfluß auf die dielektrischen Eigenschaften von in flüssigem Paraffin dispergierten Pulvern.** (Nature **181**, 406–407, 1958.)

Die Frequenzabhängigkeit der Werte für *DK* (ε') und dielektrische Verluste (ε'') verschiedener Suspensionen oder Pasten aus anorganischen und organischen, in flüssigem Paraffin dispergierten Pulvern wurden im Frequenzbereich zwischen 0,5 und 3000 Hz bestimmt. Es ließ sich zeigen, daß die dielektrische Dispersion einer Suspension von TiO_2 allein durch den Feuchtigkeitsgehalt des Pulvers bedingt ist. In den Fällen hygroskopischer Pulver, wie z. B. Bentonit und Stärke, war die Frequenzabhängigkeit von ε' und ε'' komplizierter, wobei sich wahrscheinlich solche auf den Feuchtigkeitsgehalt zurückgehende mit der durch polare Gruppen verursachten überschneidet. Man konnte weiter feststellen, daß die ε'-Werte von Kupfer-, Aluminium- und Schwefelpulver selbst bei nur

iftgetrockneten Präparaten mit Feuchtigkeitsehalten über 0.1 Gewichtsprozent frequenzbhängig sind. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Krigbaum, W. R. (Dept. of Chem., Duke Univ., Durham, N. C., USA). u. *Q. A. Trementozzi.* **Verwendung des 2. Virialkoeffizienten zur Bestimmung von Kettenverzweigung.** (J. Polymer Sci. **28**, 95–307, 1958.)

Die Verzweigungshäufigkeiten wurden durch Messungen an verdünnten Lösungen über die Abschätzung des Gyrationsradius bestimmt, wobei man entweder den direkten (Lichtstreuung) oder einen indirekten Weg (Grenzviskosität) beschritt. Eine dritte Möglichkeit bietet sich hier durch die Abnahme des 2. Virialkoeffizienten (B) mit der Verzweigung. Durch Verwendung einer halbempirischen Beziehung zwischen B und $[\eta]$ läßt sich innerhalb eines großen Bereiches von Verzweigungshäufigkeiten eine hinreichende Näherung durch die Gleichung

$$h^3 = [\eta]_\theta^*/[\eta]_\theta = B^*/B$$

erreichen, wobei die mit Sternchen versehenen Glieder sich auf das verzweigte Polymer beziehen, die übrigen auf ein lineares Polymer von gleichem Partikelgewicht. Die Gültigkeit der Näherungsgleichung zwischen B und der Verzweigung konnte durch Verwendung der Daten von *Thurmond* und *Zimm* (J. Polymer. Sci. 8, 477, 1952) für lineare und verzweigte Polystyrole bestätigt werden, ferner auch durch eigene Daten der Autoren für lineare und verzweigte Polyäthylene.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shimada, H. (Fac. of Eng., Tohoku Univ., Sakurakoj, Sendi, Japan). **Photoelastische Untersuchung von Spannungen in zusammengesetzten Modellen, die Kerben und Löcher aufweisen.** (Brit. J. Appl. Phys. **9**, 34–37, 1958.)

Zur Aufklärung der in versteiften Kunststoffstäben auftretenden Spannungen wurden Proben aus Epoxyd-Harzen untersucht, die mit Duraluminiumstreifen versteift waren. Eine der Proben trug ein kreisförmiges Loch, die andere einen halbkreisförmigen Einschnitt. Die Faktoren der versteiften Modelle lassen sich aus denjenigen ähnlicher versteifungsfreier Präparate ableiten, wie gezeigt werden konnte. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Langhammer, G. u. *K. Quitsch* (Phys.-chem. Inst. d. Univ. Leipzig). **Einige Versuche zur Thermodiffusion ternärer Mischungen mit einem makromolekularen Bestandteil.** (Z. phys. Chem. **208**, 131–134, 1957.)

Im Rahmen einer Untersuchung über Thermodiffusion in makromolekularen Lösungen wurde eine erhebliche gegenseitige Beeinflussung zwischen den hochmolekularen und beigemengten niedermolekularen Substanzen festgestellt. Als Modellsysteme dienten Lösungen aus Kolloiden mit Natriumchlorid, bzw. solche, in denen ein an das Kollidon adsorptiv gebundener Farbstoff enthalten war. Auf die Möglichkeit zur Trennung konzentrierter Lösungen von Kolloidon, bzw. allgemein von Makromolekülen von niedermolekularen Begleitstoffen durch Thermodiffusion wird hingewiesen. Während sich im Falle der NaCl-haltigen Lösungen die beiden gelösten Komponenten in ihrem Thermodiffusionsverhalten gegenseitig hinderten, fand man dagegen, daß das Kollidon bei der Thermodiffusion den adsorbierten Farbstoff mit sich nimmt. In letzterem Falle wird allerdings vermutet, daß die „Schleppfunktion" des Kollidons bei der Thermodiffusion stark durch die Temperaturabhängigkeit der adsorptiven Bindung beeinflußt wird. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Oel, H. J. (Inst. f. phys. Chem. d. Univ. Göttingen). **Diffusion durch Membranen.** (Z. phys. Chem. N. F. **15**, 280–289, 1958.)

Die Bewegungsgleichungen werden für Ionen in einem eindimensionalen aus zwei durch eine Ionenaustauschermembran getrennten Phasen bestehenden System aufgestellt und für verschiedene Randbedingungen gelöst. Für den Salztransport durch eine solche Membran findet man unter bestimmten Voraussetzungen eine quadratische Abhängigkeit von den Außenkonzentrationen im Gegensatz zum Transport durch ungeladene Membranen. Für den Isotopenaustausch ergibt sich ein linearer Ausdruck. Weiter läßt sich aus dem Verhältnis der Austauschgeschwindigkeiten für Kationen und Anionen die Festladung der Membran bestimmen. Als Anwendungsbeispiele dienten Erythrocyten und synthetisch hergestellte Ionenaustauscher. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Peterlin, A., W. Heller u. *M. Nakagaki* (Dept. of Chem., Wayne State Univ., Detroit, Mich., USA). **Lichtstreuung und statistische Gestalt strömender frei flexibler linearer Makromoleküle.** (J. chem. Phys. **28**, 470/476, 1958.)

Die Winkelverteilung des von einer Lösung willkürlicher, einer Scherung unterworfener Knäuel aus einem unpolarisierten Lichtstrahl gestreuten Lichtes wird berechnet. Man geht dabei vom Modelle eines frei strömenden Knäuels aus, während das Streulicht entsprechend der *Debye*schen Theorie behandelt wird. Die hier entwickelte Theorie zeigt, daß die wahrscheinliche Verteilung der Segmente bei endlicher Scherung die Symmetrie eines Ellipsoides besitzt, dessen Achsenverhältnis mit der Scherung zunimmt. Aus den Ergebnissen sollte man den Mittelwert des Quadrates des Abstandes der Kettenenden ermitteln können, seine Variation mit der angewandten Scherung, und somit die statistische Gestalt der flexiblen Makromoleküle und ihre Änderung beim Fließen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Offenbach, J. A. (Princeton Univ., N. J., USA). **Kinetik der Polymerisationsauslösung und Kinetik des viskoelastischen Verhaltens von Hochpolymeren.** (Diss. Abstr. **17**, 87, 1958; Publ.-Nr. 20.144, Dissertation 1956, 135 S.).

Die Kinetik der Polymerisationsauslösung und die Zeitabhängigkeit der Spannung in Elastomeren wurden untersucht. Der erste Teil dieser Dissertation behandelt die Polymerisation von Styrol und Methylmethacrylat durch Di-*t*-butylperoxyd. Im zweiten Abschnitt werden Anwendungen der Erschlaffungsbestimmungsmethode auf einige synthetische Elastomere und auf Polyäthylen, ein typisch lineares Polymer, beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yonezawa, T., T. Higashimura, K. Katagiri, K. Hayashi, S. Okamura und *K. Fukui* (Faculty of Engineering Kyoto University, Kyoto, Japan). **Elektronenbahnentheorie der Reaktionsfähigkeit bei der ionischen Polymerisation.** (J. Polymer Sci. **26**, 311–321, 1958.)

Die Wechselwirkung, die zwischen einem Monomeren und einem Ion im Übergangszustand wäh-

rend der Polymerisation vorhanden ist, führt zu dem Begriff einer Stabilisierungsenergie. Diese wird mit Hilfe der LCAO-(Linearkombination der Atombahnen) Perturbationstheorie in gleicher Weise berechnet, wie die Reaktionsfähigkeit bei radikalischen Copolymerisationen von den gleichen Autoren früher berechnet wurde.

Die Reaktivitätsverhältnisse verschiedener Monomerer werden anhand dieser Stabilisierungsenergie zufriedenstellend erklärt. Es ist mit der verwendeten Methode möglich, radikalische und ionische Copolymerisationen in gleicher Weise zu behandeln. Es wird gezeigt, daß die Reaktionspositionen, die auf Grund der Grenzelektronendichte vorausgesagt werden, mit den experimentellen Ergebnissen in allen Fällen in Einklang stehen.

Die Reaktivität von Vinylmonomeren bei ionischer Homopolymerisation wird durch die Größe der nach der LCAO-Methode berechneten Lokalisierungsenergie ausreichend erklärt.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Tuzi, Z., K. Kawata u. *I. Hori* (Sci. Res. Inst. Tokyo, Japan). **Das photoelektrische Verhalten verzweigter Polymerer.** (Brit. J. Appl. Phys. **9**, 173–178, 1958.)

Die photoelastischen und mechanischen Eigenschaften verschiedener verzweigter Polymerer wurden für einen weiten Temperaturbereich untersucht. Im Gebiete des Überganges zweiter Ordnung war eine starke Änderung des optischen Spannungskoeffizienten ($= \Delta n/S$) zu beobachten. Bei Temperaturen darüber zeigen entsprechend verzweigte Polymere ein photoelastisches Verhalten, das nahezu vollkommener Entropie-Elastizität entspricht. Der Einfluß von Verzweigung auf $\Delta n/S$ wurde an Styrol-Divinylbenzol-Kopolymeren geprüft. Hierbei war eine Beeinflussung des Koeffizienten durch den Divinylbenzolgehalt im entropieelastischen Bereich festzustellen, jedoch nicht im Glaszustand. Aus photoelastischen Daten läßt sich der Wert der optischen Anisotropie ($\alpha_1 - \alpha_2$) feststellen. Wird $\Delta n/S$ für die Verzweigung 0 extrapoliert, so stimmt der Wert mit demjenigen für lineare Polymere überein. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ashley, L. E. u. *C. M. Cobb* (Allied Res. Associates, Inc., Boston, Mass., USA). **Einzelpartikelstreufunktionen für Latexkugeln in Wasser.** (J. Opt. Soc. America **48**, 261–268, 1958.)

Die Winkelverteilung der Intensität des durch kugelförmige Partikel gestreuten Lichtes, deren relativer Brechungsindex auf das umgebende Medium bezogen 1.20 beträgt, wurde berechnet für α-Werte (Größenparameter, die dem durch die Wellenlänge des einfallenden Lichtstrahles geteilten Umfang der Teilchen entsprechen) von 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 8.0, 10, 15, 20, 30 und 35. Die Ergebnisse sind tabelliert. Es handelt sich um:

1. Die Intensitäten von 2 inkohärenten, linear polarisierten Komponenten des Streulichtes,
2. um die Hälfte der Summe dieser Komponenten, und
3. um die reellen und imaginären Teile der Komplexfunktionen, aus denen die Intensitäten berechnet wurden.

Die Werte sind zusammengestellt für die Beobachtungswinkel im Bereich zwischen 0° und 180°. Polarkoordinatendiagramme für die Hälfte der Summe aus den beiden linear polarisierten Komponenten als Funktion des Winkels werden wiedergegeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Okura, T., K. Goto u. *T. Komatsu* (Fac. of Engineering, Hokkaido Univ., Sapporo, Japan). **Aggregationszustand der Primärteilchen in kolloidaler Kieselsäure.** (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 139–140, 1958.)

Werte für die relative Viskosität und die Auflösungszeit (d. i. die zur vollständigen Auflösung von kolloidalen SiO_2-Teilchen in einem geeigneten Medium erforderliche Zeit) wurden bei verschiedenen Alterungszuständen bestimmt. Die erzielten Ergebnisse lassen vermuten, daß die Alterung in schwach sauren Medien zur Bildung von Aggregaten aus sehr feinen Primärteilchen führt, während mit steigenden p_H-Werten die Tendenz zur Ausbildung großer diskreter Partikel immer deutlicher auftritt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kohlschütter, H. W. u. *G. Kämpf* (Eduard-Zintl-Inst. f. anorg. u. phys. Chem. d. T. H. Darmstadt). **Anwendung des Abdruckverfahrens auf kompaktdisperse Stoffe [System Fe[III]-Sulfat/Hydroxyd/Oxyd].** (Z. Naturforschg. **13b**, 259–263, 1958.)

Die Oberflächen von Fe(III)-sulfat-Kristallen und ihrer Pseudomorphosen wurden durch 2 verschiedene Abdruckverfahren abgebildet und elektronenmikroskopisch beobachtet. Dabei konnten wichtige Aufschlüsse über das Verhalten kompaktdisperser Stoffe erzielt werden. Weiter stützt die mit dem Elektronenmikroskop sichtbare Porosität die Auffassung, daß bei der Umsetzung von Sulfat zu Hydroxyd primäre (Ionenaustausch) und sekundäre (Aggregation) Vorgänge unterschieden werden müssen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Ries, H. E. jr. u. *W. A. Kimball* (Res. Dept., Standard Oil Co. (Indiana), Whiting, Ind., USA). **Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Stearinsäuremonoschichten.** (Nature **181**, 901, 1958.)

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von monomolekularen Stearinsäureschichten, die man in einem *Langmuir*schen Trog bei 3 Dyn pro cm erhielt, wurden angefertigt. Sie zeigen kleine, unregelmäßige Inseln von etwa 1000 Å Durchmesser, die etwa 25 Å, d. h. eine Molekel, dick sind. Die Zwischenräume zwischen den Inseln enthalten kleine Strukturen, wobei möglicherweise kleinere Aggregate oder Einzelmoleküle mit Größen unterhalb der elektronenmikroskopischen Erfassungsgrenze auftreten. Bei größeren Drucken erscheint weniger Fläche in den Aufnahmen unbedeckt. Hier sind die Inseln kreisförmig und haben Durchmesser zwischen 3000 und 50000 Å. Die Ursachen für ihr Verhalten als „zweidimensionale Tröpfchen" werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Schwyzer, R., P. Sieber u. *K. Zatsko* (Forschungslaboratorien der CIBA AG., Basel und Chem. Inst. d. Univ. Zürich, Schweiz). **Farbige Schutzgruppen für die Synthese von Polypeptiden.** (Helv. Chim. Acta. **41**, 491–498, 1958.)

Aminosäuren und Peptide lassen sich mit p-Phenylazo-benzyloxy-carbonylchlorid und p-(p'-Methoxyphenylazo)-benzyloxy-carbonylchlorid zu orangegelben Derivaten umsetzen, die sich durch Hydrierung oder mit Bromwasserstoff in Eisessig leicht wieder spalten lassen. Da Chromatogramme und multiplikative Verteilungen leicht kolorimetrisch auszuwerten sind, dürften diese neuen

Schutzgruppen große Vorteile für Synthese und Isolierung von Polypeptiden bieten.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Selim, A. S. M., M. E. A. Ramadan u. *M. M. El-Sadr* (Dept. Biochemistry, Faculty of Medicine, Ein Shams Univ., Cairo, Ägypten). **Eine neue Methode zur Isolierung von L-Alanin und L-Prolin aus Proteinhydrolysaten.** (J. Biol. Chem. **227**, 871 bis 878, 1957.)

Prolin und Alanin werden als Komplexverbindungen mit Strontiumpikrat ausgefällt. Dabei verbinden sich 1 Mol der Aminosäure mit 1 Mol Strontiumpikrat. Der Komplex kristallisiert schnell aus heißem Wasser in Büscheln von gelben Nadeln. Alanin- bzw. Prolin-Strontiumpikrat haben eine Löslichkeit in Wasser bei 0 Grad C von 1,25 g bzw. 1,0 g/1000 ml. Die Komplexsalze lassen sich leicht mit Säure wieder zerlegen. Außer den beiden genannten Aminosäuren bilden auch noch Glycin, Phenylalanin, Tryptophan, Lysin und Arginin schwerlösliche Komplexe mit Strontiumpikrat. Daher ist es notwendig, wenn Alanin und Prolin als Strontiumpikratkomplexe aus Eiweißhydrolysaten isoliert werden sollen, die genannten andern komplexbildenden Aminosäuren zu entfernen. Die aromatischen und basischen Aminosäuren werden in Gegenwart von Pikrinsäuren an Aktivkohle-Säulen adsorbiert. Glycon wird mit Kupferpikrat ausgefällt. Die praktische Verwertbarkeit der Methode wurde durch Modellanalysen von Gelatine, Zein und Seifenfibroin demonstriert. Die neue Methode soll den Vorteil haben, daß kein großer Aufwand an Apparaten und Chemikalien erforderlich ist. *W. Stamm* (Basel)

Okawa, K. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Osaka Univ., Osaka, Japan). **Untersuchung an Serin-Peptiden. IV. Synthese von L-Seryl-L-histidyl-L-leucyl-L-valyl-L-glutaminsäure mit Strepogenin-Aktivität.** (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 88–89, 1958.)

Das Pentapeptid L-Seryl-L-histidyl-L-leucyl-L-valyl-L-glutaminsäure wurde aus o-Benzyl-L-serin als primärem Ausgangsmaterial in guter Ausbeute nach der Methode von *Sheeman* (J. Amer. Soc. **77**, 1067, 1955) synthetisiert. Dieses zeigte eine Strepogenin-Aktivität vom dreifachen Wert derjenigen von Casein-Hydrolysat.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Vallee, B. L., T. L. Coombs u. *R. J. P. Williams* (Biophys. Research Lab., Dep. of Med., Harvard Med. School u. Peter Bent Brigham Hosp., Boston, Mass., USA.) **Spektrophotometrische Beweise für enzyminhibierende Komplexbildung.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 397–400, 1958.)

Die Autoren berichten über das Auftreten von Absorptionsmaxima bei 3125, 3275 und 3425 Å bei Mischungen von Zinkionen und 1,10-Phenanthrolin. Zusatz von 1,10-Phenanthrolin oder 8-Oxychinolin-5-sulfonsäure zu den Zink enthaltenden Enzymen Carboxypeptidase, Hefe- und Leberalkoholdehydrogenase oder dem Zink-Protein-Komplex Insulin verursacht das Auftreten von UV-Absorptionsspektren, die den bei den $Zink^{++}$-1,10-Phenanthrolin- oder $Zink^{++}$-8-Oxychinolin-5-sulfonsäuresystemen beobachteten völlig analog sind. Diese Spektren weisen folglich auf die Existenz gemischter Protein-Zink-Chelat-Komplexe hin. Die spektralen Daten zeigen, daß diese Komplexe bei der Dialyse vollständig dissoziieren. Die auf Grund der spektralen Daten festgestellte Bildung enzymatisch inaktiver Enzym-Zink-Chelatbildner-Komplexe erhärtet einerseits die früher postulierte Wechselwirkung zwischen den inaktivierenden chelatbildenden Substanzen und dem Zink der Fermente Carboxypeptidase und Alkoholdehydrogenase (Hefe, Leber) und liefert andererseits zusätzliche Beweise für die aktive Rolle des Zinks in diesen Metalloenzymen. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Murayama, M. (Dept. of Biochem., Graduate School of Med., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA). **Titrierbare Sulfhydrylgruppen in Hämoglobin C, sowie in Fötus-Hämoglobin bei 0° und 38°.** (J. Biol. Chem. **230**, 163–168, 1958.)

Die Anzahl der amperometrisch titrierbaren SH-Gruppen stieg bei Hämoglobin C mit zunehmender Temperatur der Lösung im Temperaturbereich zwischen 0° und 38° an. Während die Titration bei 0° vier Gruppen erfassen konnte, waren es acht bei 38°. Es handelte sich dabei stets um „einsame" SH-Gruppen. Bei Hämoglobin aus Feten waren unabhängig von der Temperatur sechs SH-Gruppen amperometrisch nachzuweisen. Ein einfaches Modell über die räumliche Anordnung der Schwefelatome in beiden Hämoglobinarten wird diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Matsuo, Y. u. *D. M. Greenberg* (Dept. of Physiol. Chem., Univ. of California, School of Med., Berkeley Cal., USA). **Ein kristallines Enzym, das Homoserin und Cystathionin spaltet.** (J. Biol. Chem. **230**, 545 bis 560, 1958.)

Die Isolierung eines Enzyms, das die Desaminierung von Homoserin und die Spaltung von Cystathionin bewirkt, gelang im kristallinen Zustande. Durch Analysen mittels Ultrazentrifuge und Elektrophorese erhielt man den Nachweis seines hohen Reinheitsgrades. Aus Sedimentations- und Diffusionskonstanten wurde ein Näherungswert für das Molekulargewicht ermittelt. Weiter wurden der p_H-Wert seines maximalen Reaktionsvermögens und die Michaeliskonstanten für die Substrate ermittelt. Das Enzym vermag Ammoniak und α-Ketobutyrat aus l-Homoserin freizumachen, außerdem Cystein, Ammoniak und α-Ketobutyrat aus l-Cystathionin. Es spricht vieles dafür, daß Homoserin-Desaminase und Cystathionase miteinander identisch sind. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Poulik, M. D. u. *O. Smithies* (Dept. of Publ. Health and Connaught Med. Res. Labs., Univ. of Toronto, Canada). **Vergleich und Kombination von Stärkegel- und Filtrierpapierelektrophorese bei der Anwendung auf menschliche Seren.** (Biochem. J. **68**, 636–643, 1948.)

Die bei der Elektrophorese von Proteinen aus normalen und anomalen menschlichen Seren nach der Stärkegel- und der Filtrierpapiermethode erreichten Ergebnisse werden verglichen. Dabei zeigt sich, daß die durch das Stärkegelverfahren erzielbare Information wesentlich größer ist. Durch Kombination der beiden Methoden läßt sich jedoch noch eine weitere Steigerung erreichen. Das hierfür entwickelte zweidimensionale System (1. Dimension auf Filtrierpapier, die 2. senkrecht dazu in Stärkegel) wird in Einzelheiten beschrieben. Hiermit lassen sich mehr als zwanzig verschiedene Komponenten in den Seren nachweisen. Zur Beschreibung der Komponenten bei der Stärkegelmethode wird eine geeignete Nomenklatur vorgeschlagen.

Es gelang, eine Reihe der Komponenten mit bereits isolierten oder beschriebenen spezifischen Proteinen zu identifizieren. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Spiers, J. A. u. *R. Augustin* (The Clarendon Lab., Oxford u. the Wright-Fleming-Inst., St. Mary's Hosp. Med. School, London W. 2, England). **Antigen-Antikörper-Reaktionen an Gelen. Theoretische Betrachtungen zur Einzeldiffusion.** (Trans. Far. Soc. **54**, 287–295, 1958.)

Eine mathematische Theorie der Antigen-Antikörperreaktionen bei der Durchführung von „Einzeldiffusionsversuchen" wird vorgelegt. Hierbei wird der in der „elementaren" Theorie von *Becker* u. Mitarb. (J. Immun. **67**, 501, 1951) vernachlässigte Einfluß auf den Diffusionsprozeß berücksichtigt. Für sämtliche Konzentrationsverhältnisse zwischen Antigen und Antikörpern wird ein Ausdruck abgeleitet, der die Bewegung der Fällungszone erfaßt. Hiermit lassen sich die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Antigene und ihrer entsprechenden Antikörper bestimmen. Für geeignete Systeme kann man damit weiter die immunologischen Äquivalenzverhältnisse ermitteln. Die Aussagen der neuen werden mit denen der elementaren Theorie verglichen, ferner diese auch den Ergebnissen des Experimentes gegenübergestellt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Clark, W. R., J. McLaughlin u. *M. E. Webster* (Dept. of Biol. Res. u. Dept. of Biochem., Walter Reed Army Inst. of Res., Washington, D.C., USA). **Eine Aminohexuronsäure als Hauptkomponente bei der hydrolytischen Spaltung von VI-Antigen.** (J. Biol. Chem. **230**, 81–89, 1958.)

VI-Antigen, die wesentliche immunogene Komponente von Salmonella typhosa besteht aus stark sauren, stickstoff- und acetylhaltigen Polymeren, in denen Uron-, Schwefel- und Phosphorsäurereste nicht in wesentlichen Mengen vorkommen. Durch Anwendung starker Mineralsäuren gelang nunmehr seine hydrolytische Spaltung. Das wichtigste Spaltprodukt konnte dabei in kristalliner Form isoliert und als eine Aminohexuronsäure identifiziert werden. Es wird deshalb vermutet, daß es sich bei VI-Antigen um ein in der Hauptsache aus Hexuronsäureeinheiten aufgebautes Polymer handelt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Stidworthy, G., Y. F. Masters und *M. R. Shetlar* (Dept. of Biochemistry, Univ. of Oklahoma School of Medicine, Oklahoma City, USA). **Die Wirkung des Alterns auf die Mukopolysaccharidzusammensetzung menschlichen Rippenknorpels gemessen am Hexoseamin- und Harnsäuregehalt.** (J. of Geront, A. **13**, 10–13, 1958.)

Anwendung auch papierchromatographischer Untersuchungen nach absteigendem Verfahren (*Whatman* nr. 4), Entwicklung bei Zimmertemperatur mit Butanol-Pyridin-Wasser nach *E. Chargaff* u. Mitarb. (J. Biol. Chem. **175**, 67, 1948). Der aus Amin- und Harnsäure geschätzte Chondroitinsulfatgehalt sinkt mit zunehmendem Alter.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K. u. *W. Url* (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien). **Kann man osmotische Werte plasmolytisch bestimmen?** (Ber. d. D. bot. Ges. **70**, 462 bis 476, 1957, ersch. 1958.)

Bogens Befunde (Handb. d. Pflanzenphys. II, 116–124, 1956) der Natriumazid- und Dinitrophenolwirkung auf Volumenänderungen bei Zukkerplasmolysen werden bestätigt, aber die Vorstellung nicht-osmotischer Wasserwirkung bei Osmose- und Permeabilitätsbestimmungen zurückgewiesen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Drawert, H. (Pflanzenphys. Inst. d. Frei. Univ. Berlin). **Über das unterschiedliche optische und vitalfärberische Verhalten frischer und älterer Rhodamin-S-Lösungen.** (Ber. d. D. bot. Ges. **71**, 123–132, 1958.)

Experimentelle Begründung der Forderung, vor Vitalfärbungen die Farbstofflösungen papierchromatographisch und elektrophoretisch auf ihre Zusammensetzung zu prüfen, unter anderm auch auf die Färbungsergebnisse modifizierende chemische Veränderungen in den wäßrigen Lösungen: Mit dem Altern tritt in den Lösungen eine papierchromatographisch nachgewiesene im physiologischen p_H-Bereiche elektro-neutrale, lipophile Komponente starker Fluoreszenz auf. Eine weiter nachgewiesene Komponente mancher Präparate bringt auch Leukoplasten zur Fluoreszenz. Selbst Unterschiede im physiologischen Zustande der *Allium*-Zellen können sich bemerkbar machen.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lukas, E. **Das Verhältnis der osmotischen Werte zur Austrocknung einiger Pflanzen vom Keimen bis zum Abblühen.** (Ber. d. D. bot. Ges. **71**, 157 bis 166, (1958.)

Der Kurvenverlauf der osmotischen Werte steht im umgekehrten Verhältnis zu dem der Austrocknung von Stengeln, Blättern und Blüten, wobei die Veränderungen bei den einzelnen Organen nicht in gleichem Maße erfolgen brauchen. Beide Faktoren können in Anpassung an die äußere Umwelt verändert werden. Besonders auffallend war das Verhalten mancher Liliaceen (*Convallaria majalis, Muscari racemosum*), die auch gegen die Einwirkung des Insectizids Systox ungewöhnlich resistent sind (Protopl. **46**, 619).
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kuhnke, E. (Physiol. Instit. d. Univ. Bonn). **Elektronenmikroskopische Befunde zur Wirkung der Hyaluronidase auf Kollagenfibrillen.** (Naturwiss. **45**, 166–167, 1958.)

Durch den Enzymeinfluß lösen sich membranförmige Teile an und verliert die Faser die (also nur periphere) Querstreifung zugunsten schwächerer Schrägstreifung. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Kelly, J. W. (Dept. of Anat., Medical College of Virginia, Richmond, Virginia, USA). **Papierchromatographie anionischer Diazofarbstoffe, insbesondere Trypanblau und seiner roten Verunreinigung.** (Stain Techn. **33**, 79–88, 1958.)

Die Versuche mit 10 Farbstoffen in teilweise 5 verschiedenen Firmenmustern und mit 16 verschiedenen Papieren und 10 verschiedenen Lösungsmitteln ergeben für Trypanblau gegenüber der absteigenden Technik mit 80% Äthylalkohol als Lösungsmittel und Papier *Whatman* 1 die Unbrauchbarkeit schneller diffundierender und meist auch die Unzulänglichkeit langsamerer Lösungsmittel. Blaue und rötliche Fraktionen werden nachgewiesen an Trypanblau, *Evans* Blau und 4 Farbstofftypen des Niagara-Blau und -Himmelblau, rote, orangefarbene und gelbe allgemein bei Trypanrot, eine einzige rote Komponente bei Congo- und Vitalrot, nur eine violette bei Congo-Korinth. Trypanblau zeigt Absorptionsmaxima

bei 232,5, 315 und 605 mμ, seine leicht zu isolierende rote Verunreinigung bei 310 und 555–560 mμ. Siehe auch über die Färbungsreaktionen mit Trypanblau und der roten Komponente die fortführende Mitteilung ebenda 98–94.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kaja, H. (Botan. Inst. d. Univ. Münster). **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an den Chromatophoren von Anthoceros laevis L.** (Ber. d. D. bot. Ges. **70**, 343–354, 1957.)

Innerhalb einer umgebenden Membran (120 bis 180 Å) durchziehen bis zu 40 Lamellen (80 bis 120 Å) ohne Unterbrechung von einem zum andern Rande den Chloroplasten. In jungem Zustande ist er von einem Saum aus etwa 10 Lamellen umgeben und enthält im Innern 10–20 Lamellen. Eng verbunden mit dem Lamellensystem sind viele das Pyrenoid aufbauende Körper, deren Grundsubstanz aus unregelmäßig angeordneten, 70 Å dicken, fädigen Elementen besteht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Drawert, H. (Pflanzenphys. Inst. d. Frei. Univ. Berlin). **Zur Frage der Plasmolyse geöffneter Pflanzenzellen.** (Ber. d. D. bot. Ges. **70**, 401–408, 1957.)

Oberhautzellen von Zwiebelschuppen (*Allium*) ergeben in Bestätigung zu *Wartenberg* (ebenda. 263) auch nach Öffnen durch Anschneiden Plasmolysen. Bei Gebrauch von K-Salzen treten gehäuft Tonoplasten-Plasmolysen auf (einfaches Verfahren zur Isolierung von Tonoplasten!). Nach den Plasmolyseversuchen und fluoreszenzmikroskopischer Beobachtung wird die Annahme von Vakuolisation und Quellung im Außenplasma beim Plasmolysieren zurückgewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Stavitsky, A. B. u. *B. Wolf* (Dept. of Microbiology, Western Reserve University, School of Medicine, Cleveland, Ohio, USA). **Globulin-Antikörper-Synthese in vitro durch Lymphgewebe.** (Biochim. Biophys. Acta **27**, 4–11, 1958.)

Methode: Kaninchen erhalten eine Injektion von 60 Mikrogramm eines Diphtherie-Toxoides in die Hinterpfote. Diese Injektion wird nach einem Monat wiederholt. Im Anschluß daran werden zu verschiedenen Zeiten Lymphknoten aus dem Gelenk des Hinterlaufs entfernt und in Teilchen von ca. 3 mm^3 zerschnitten. Dann werden ca. 20 mg des Lymphgewebes für 20–24 Stunden incubiert. Die Zusammensetzung des Incubationsmediums entnehme man der Originalarbeit. Die quantitative Bestimmung der Antikörper geschah mittels Haemagglutination oder durch Präcipitation.

Ergebnisse: Es zeigte sich, daß man eine optimale Ausbeute an Antikörpern in vitro erhält, wenn die Lymphknoten etwa drei Tage nach der letzten Injektion entnommen wurden. In 10 Versuchen betrug die Ausbeute an Antikörpern im Mittel 400 Mikrogramm/g Gewebe. – Es wurden auch Experimente durchgeführt, um die Rolle von Aminosäuren bei der Antikörperbildung aufzuklären. Es zeigte sich, daß dl-Äthionin die Antikörperproduktion kompetitiv hemmte. Die Hemmung konnte durch Homocystein wieder aufgehoben werden. γ-Äthylaminoglutaminsäure und *p*-Fluorophenylalanin erwiesen sich ebenfalls als Hemmer. Ihre Wirkung wurde durch Glutaminsäure bzw. Tyrosin + Phenylalanin wieder rückgängig gemacht. – Zur Antikörperbildung ist eine optimale Konzentration an Aminosäuren notwendig. – Auf Grund von Isotopenstudien ergab sich, daß das Zellprotein nicht zur Antikörperbildung in vitro verwandt wurde. Die Antikörperbildung benötigte zur Hauptsache – aber nicht ausschließlich – freie Aminosäuren. Die Autoren vermuten eine Ähnlichkeit zwischen der Proteinsynthese durch Mikroorganismen oder Säugetiergewebe und der Antikörperbildung. *W. Stamm* (Basel)

Bobb, D. u. *N. B. Groman* (Dpt. Microbiol., School of Medicine, Univ. of Washington, Seattle, USA). **Die Wirkung nicht-ionaler oberflächenaktiver Substanzen auf die Bacteriophagenadsorption durch Corynebacterium diphteriae.** (Biochem. et Biophys. Acta **26**, 648–649, 1957.)

Es wird der Einfluß folgender Substanzen auf die Bacteriophagenadsorption untersucht: Triton WR 1339, Tween 20, 40, 60, Digitonin, Saponin und Demal 14. Dabei kam es zu folgenden, mittleren prozentualen Hemmungen (in der Reihenfolge wie bei den angeführten Substanzen): 95%, 72%, 54%, 74%, 53%, 0% und 0%. Die Konzentration der oberflächenaktiven Substanzen betrug immer 0,1%. Der mögliche Zusammenhang zwischen Hemmwirkung und der Struktur wird kurz diskutiert. Mit Tween 80 wurde die Hemmwirkung in Abhängigkeit vom p_H geprüft. Sie hat ihr Optimum zwischen p_H 6 und 8, während bei p_H 5 die Hemmung nicht vollständig ist.

W. Stamm (Basel)

Aach, H. G. (Max-Planck-Institut für Biologie, Tübingen). **Serologische Untersuchungen an Mutanten des Tabakmosaikvirus.** (Z. Naturforsch. **12b**, 614–622, 1957.)

Es wurden sieben Stämme des Tabakmosaikvirus untersucht. Zwei davon gehörten der dahlemense-Gruppe und 5 der vulgare-Guppe an. Unter den letzteren sollen nun solche sein, die in ihrer biologischen Symptomatik gewisse Übereinstimmungen mit Stämmen der dahlemense-Gruppe zeigen. In dieser Arbeit wurde nun geprüft, ob den Gemeinsamkeiten einiger biologischer Merkmale auch Annäherungen in der serologischen Reaktionsweise entsprechen. Dies ist jedoch nicht der Fall. So zeigte selbst der letzte Stamm der vulgare-Gruppe, der mit seinen Symptomen schon zur dahlemense-Gruppe gehört, im Präcipitintest eine unverändert gebliebene vulgare-Gruppenspezifität. Auch die nach der Erschöpfung erhaltenen spezifischen Antikörper zeigten keine Annäherung an die dahlemense-Gruppe. *W. Stamm* (Basel)

Schramm, G. u. *R. Engler* (Max-Planck-Inst. f. Virusforsch., Tübingen). **Die latente Periode nach Infektion mit Tabakmosaikvirus und Virus-Nukleinsäure.** (Nature **181**, 916–917, 1958.)

Die Infektion junger Pflanzen durch Tabakmosaikvirus wurde untersucht und mittels eines Biotestes verfolgt, wobei eine latente Periode nach der Infektion eindeutig festzustellen war. Es erscheint demnach wahrscheinlich, daß in der Zelle zunächst der äußere Proteinmantel des Virus entfernt werden muß, bevor die Multiplikation einsetzen kann. Wurde die Infektion lediglich mit Virus-Ribonukleinsäure vorgenommen, so trat die Virusvermehrung wesentlich früher ein, doch war immer noch eine gewisse Latenzzeit festzustellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Phillips, J. H., W. Braun u. *O. J. Plescia* (Inst. of Microbiol., Rutgers, The State Univ., New Brunswick, N.J., USA). **Antigenwirkung einer Bakterien-Desoxyribonukleinsäure.** (Nature **181**, 573 bis 574, 1958.)

Deproteinisierte Desoxyribonukleinsäure mit einem durch die gebräuchlichen Dissoziationsmethoden nicht entfernbaren Proteinrest von 20% wurde zur Immunisierung von Kaninchen verwendet. Die dabei gebildeten Antiseren wurden hinsichtlich ihres Fällungsvermögens für Desoxyribonukleinsäureantikörper nach der Geldiffusionsmethode geprüft. Es konnten 5 Fällungsbanden entdeckt werden, weshalb die Existenz von mehr als nur einem einzigen Antigen-Antikörpersystem anzunehmen ist. Die Reaktion wurde nicht durch Behandlung des Testantigens mit Detergentien 6 mol. NaCl-Lösung, Trypsin und Trypsin + Chymotrypsin beeinflußt, doch trat eine deutliche Intensitätsabnahme in einer Bande auf, die gleichzeitig einen stärkeren Anstieg in einer anderen verursachte, wenn das Antiserum gleichzeitig mit Desoxyribonuklease behandelt wurde. Letzterer Effekt wurde näher untersucht. Es war insgesamt jedoch keine eindeutige Auskunft darüber zu gewinnen, ob für die Bildung spezifischer Antikörper durch die Nukleinsäure das Vorhandensein von an diese gebundenem Protein erforderlich ist oder nicht. Doch scheint von genetischen, biologischen und analytischen Gesichtspunkten aus die Antwort auf diese Frage weniger entscheidend zu sein als die Feststellung, daß Desoxyribonukleinsäure die Spezifität eines Antigens beeinflussen kann. Letztere liegt aber vor, wie durch eine Reihe von Testversuchen nachgewiesen werden konnte.

E. Ühlein (Farnkfurt a. M.)

Strohmaier, K. u. *T. Zimmermann* (Bundesforschungsanstalt für Viruskrankheiten der Tiere, Tübingen). **Die Bestimmung der Sedimentationskonstante des Virus der ansteckenden Schweinelähmung (Teschener Krankheit).** (Z. Naturforsch. **13b**, 234–237, 1958.)

Beschreibung einer Methode zur biologischen Bestimmung der Sedimentationskonstante. Hierbei werden in sektorförmigen Zellen in einem Rotor mit ausschwingenden Bechern die Aufwirbelung und Vermischung des Niederschlages mit dem Überstand durch eine Einlage von Schaumstoff verhindert. Bei den angewandten Versuchsbedingungen wurde für den Virus der ansteckenden Schweinelähmung eine Sedimentationskonstante von 136 S ermittelt (S_{20} = 210 S). Hieraus ergibt sich ein Partikeldurchmesser von 31 mμ.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bangham, A. D. (A. R. C. Inst. of Animal Physiol. Babraham, Cambridge, England). *B. A. Pethica* u. *G. V. F. Seaman* (Dept. of Coll. Sci., Univ. of Cambridge, England). **Die geladene Gruppe aus der Grenzfläche mancher Blutzellen.** (Biochem. J. **69**, 12–19, 1958.)

Es wurde versucht, diejenigen anionischen und kationischen Gruppen zu charakterisieren, die an der Oberfläche bestimmter Blutzellen und anderer Teilchen einen Beitrag zum elektrokinetischen Potential liefern. Hierzu wurde die Reihenfolge der verschiedenen Kationen hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Umkehr der Ladung von Zellen oder geeigneter Modellsubstanzen in Gegenwart von 0,145 mol. NaCl-Lösung bestimmt. Im Gegensatz zu Lymphocyten, Phosphatiden und plasmabedeckten Glasperlen zeigten weder Erythrocyten noch polymorphonukleare Leukocyten einen echten isoelektrischen Punkt. Jedoch sind die Erythrocyten hinsichtlich der Beeinflussung ihrer Beweglichkeit durch UO_2^{2+}-Ionen deutlich von den polymorphonuklearen Leukocyten verschieden. Aus dem Vergleich mit bekannten Modellsystemen wird geschlossen, daß auf den Erythrocyten eine Phosphatgruppe dominiert, auf den polymorphonuklearen Leukocyten dagegen ein Carboxyl. Die Kationenspektren von Lymphocyten und Blutplättchen sind einander ähnlich, ebenso denen für eine Suspension von Eilecithin. Wahrscheinlich bilden in beiden Fällen Phosphat- und Amino- die dominierenden Gruppen. Auf den Blutplättchen können sich auch einige Carboxylgruppen befinden. Die Oberfläche von plasmabehandeltem Glas ähnelt der Aminooberfläche eines Blutplättchens in vieler Hinsicht. Kationenbrückenbildung zwischen Carboxyloberflächen wird als wesentlicher Faktor für die phagocytischen Reaktionen der Blutzellen betrachtet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Teorell, T. (Physiol. Inst., Univ. of Uppsala, Uppsala, Schweden). **Rektifizierung in einer Pflanzenzelle (Nitella) in Beziehung zur Elektroendosmose.** (Z. phys. Chem., N. F. **15**, 385–398, 1958.)

Die Effekte von Stromdurchgang werden an den Internodienzellen von Nitella mucronata untersucht. Zerhackte symmetrische Gleichströme verschiedener Stärke wurden dabei unter variierenden Bedingungen angewandt. Bei höheren Stromdichten war eine deutliche Gleichrichtung zu beobachten. Bei Parallelversuchen an einem Modellsystem aus einer künstlichen Membran konnten analoge Gleichrichtungseffekte beobachtet werden, die sich durch elektro-osmotisch bedingtes Strömen erklären lassen, das die „Konzentrations-Profile" innerhalb der Membran erklären lassen. Es wird vermutet, daß ähnliche elektroosmotische Prozesse in Nitella-Strukturen stattfinden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Krause, A. (Inst. f. anorg. Chem. d. Univ. Poznan, Polen). **Über die Radikalstruktur der festen Körper und ihre Bedeutung für die Oberflächenchemie, die Katalyse und Chromatographie.** (Bull. Soc. Amis. Sci. Lett. Poznan, **13 B**, 111–124, 1956.)

Darlegung einer Theorie, nach der der aktive Zustand der festen Körper durch ihre Radikalstruktur zum Ausdruck gebracht wird, die für das Verständnis der Katalyse sowie für die Kolloidchemie und die Chromatographie von Bedeutung ist. Im Rahmen dieser Radikaltheorie werden neue Anschauungen über Peptisation, Zementhärtung und die Wirkungsweise der Al_2O_3-Säule für chromatographische Analysen vertreten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Freise, V. (Max-Planck-Inst. f. phys. Chem., Göttingen). **Zur Permselektivität und Semipermeabilität der Kupferferrocyanidmembran.** (Z. phys. Chem., N. F. **15**, 48–63, 1958.)

Grundsätzlich lassen sich zwei Modifikationen des Kupferferrocyanidniederschlages unterscheiden, nämlich: 1. ein kaliumreicher Niederschlag,

der leicht Membranen bildet und selektiv permeabel (permselektiv) für Kalium- und Natriumionen ist. An solchen Membranen sind *Donnan*-Potentiale zu messen. 2. Ein kupferreicher Niederschlag, wie er in der *Pfeffer*schen Zelle vorliegt und woran sich osmotische Drucke bestimmen lassen.

Die erstere Membranart ist als metastabiler Zwischenzustand mit den Eigenschaften eines Kationenaustauschers hoher Festionenkonzentration aufzufassen. Sie zeigt außerdem z. B. gegenüber Lithiumionen einen Siebeffekt. Die Ergebnisse von Membranpotentialmessungen lassen sich durch die Annahme deuten, daß sich Kupferhydroxyd als Kationen- und Eisenhydroxyd als Anionenaustauscher verhalte. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) *Grenzflächenspannung und Adsorption*

Camaron, A., C. H. Giles u. *T. H. MacEwan* (Dept. of Chem., Technol., Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow, C. 1, England). **Untersuchungen an monomolekularen Schichten. 7.: Reaktion von Casein mit Farbstoffen und anderen aromatischen Substanzen und ihre Beziehung zur Adsorption durch Proteinfasern.** (J. chem. Soc. **1958**, 1224 bis 1230).

Der Einfluß aromatischer Sulfonate, einige Farbstoffe eingeschlossen, auf monomolekulare Schichten von Casein über sauren oder Pufferlösungen wurde untersucht. Dabei zeigten große Farbstoffmolekeln mit einer nichtionogenen Gruppe an jedem Ende einen ähnlichen Einfluß auf den Film wie Gerbsäure. Grenzflächenaktive einbasische Farbstoffmolekeln mit schwachen wasserstoffbindenden Gruppen dringen in den Film ein und verstärken bei hohen Oberflächendrucken seine Löslichkeit. Man vermutet, daß letzterer Effekt durch die Adsorption einer Schicht aus dimerisierten Farbstoffmolekeln unterhalb des Films bedingt sein kann. Wahrscheinlich werden kleine Sulfonatmolekeln und Disulfonate mit schwachen wasserstoffbindenden Bezirken (z. B. Anthrachinondisulfonate) unterhalb des Filmes adsorbiert. Auf diesen Ergebnissen wird eine Theorie entwickelt, nach der die Affinität einbasischer Anionen zu Proteinfasern eher von ihrer gegenseitigen Anziehung herrührt, die die bei der Ausbildung einer monomolekularen Schicht bzw. einer an der Faser adsorbierten Micellenlage unterstützt, als von spezifischer Attraktion zwischen Anionen und Faser. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Fisher, B. B. (Semiconductor Div., Hughes Aircraft Comp., Culver City, Cal. USA) u. *W. C. Millan* (Dept. of Chem., Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA). **Übergänge in adsorbierten Monoschichten. I. Experimentelles.** (J. Chem. Phys. **28**, 549–554, 1958.)

Beschreibung der Herstellung von NaBr-Präparaten, auf denen adsorbiertes Krypton und Methan im Gebiet unterhalb der Monoschicht Übergänge zeigen. Die Isothermen für diese Gase wurden im Intervall 64° bis 85°K aufgenommen. Demgegenüber zeigen die Stickstoffisothermen bei verschiedenen Temperaturen keine derartigen Übergänge, und diese werden vom Standpunkt der BET-Theorie aus diskutiert. Eine Anordnung zur Aufrechterhaltung eines konstanten Niveaus von flüssigem Stickstoff unter reduziertem Druck wurde entwickelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fisher, B. B. (Semiconductor Division, Hughes Aircraft Co., Culver City, Cal., USA) u. *W. G. McMillan* (Dept. of Chem., Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA). **Übergänge in adsorbierten Monoschichten. II. Theorie.** (J. chem. Phys. **28**, 555–561, 1958.)

Die große Verteilungsfunktion wird zur Ableitung der Adsorptionsisotherme herangezogen, ebenso die zweidimensionale Zustandsgleichung für ein Modell lokalisierter Adsorption einer Monoschicht, für das die Verteilungsfunktion für die Seitenschwingungen durch die Besetzung benachbarter Stellen bedingt ist. Die theoretische Behandlung erfaßt die *Fowler*sche „Rohisotherme" als Spezialfall. Diese Theorie wird mit einer zweiten verglichen, die vom *van der Waals*-Modell mobiler Adsorption ausgeht. Die Gleichungen für die kritischen Parameter und zur Ermittlung der Koexistenzkurven für diese Modelle werden angegeben. Schließlich wird an Hand funktioneller Darstellungen die experimentelle Unterscheidbarkeit der drei Theorien von *Fowler* und den beiden hier diskutierten demonstriert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fisher, B. B. (Semiconductor Division, Hughes Aircraft Company, Culver City, Cal., USA). u. *W. G. McMillan* (Dept. of Chem., Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA). **Übergänge in adsorbierten Monoschichten. III. Resultate und Vergleiche.** (J. Chem. Phys. **28**, 562–571, 1958.)

Die theoretischen und experimentellen Daten aus den Teilen I und II der Publikationsreihe wurden zur Berechnung der experimentellen Adsorptionsparameter von Stickstoff, Krypton, Methan und NaBr verwendet. Auch mit den Ergebnissen unabhängiger ausgedehnter Berechnungen der Adsorptionsenergie, der Wechselwirkungsenergie nach den Seiten und den Frequenzen der verschiedenen Schwingungsarten wurden sie verglichen. Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergab sich hier für die Wechselwirkungsenergie, besonders im Falle des Krypton.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

de Boer u. *J. M. Vleeskens* (Geleen, Central Lab. Staatsmijnen, Delft, Lab. of Chem. Technol., Delft, Niederlande). **Chemosorption und physikalische Adsorption von Wasser an Kieselsäure. V. Die verschiedenen Dehydratationsprozesse.** (Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap. **61**, 85–93, 1958.)

Die verschiedenen Wege, auf denen sich OH-Gruppen durch Erhitzen von Kieselsäure entfernen lassen, werden diskutiert, ebenso wie die Umkehrung dieser Prozesse. Der relative Einfluß, wie auch die Auswirkungen der Prozesse auf andere Eigenschaften, wie Ausdehnung der spezifischen Oberfläche und hydrophiler Charakter, wurden experimentell an verschiedenen Kieselsäureproben unterschiedlicher Herkunft untersucht. Das bereits in früheren Publikationen des Autors entwickelte Bild vermag die Ergebnisse zu erfassen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Osipow, L., F. D. Snell und *J. L. Hickson* (Foster D. Snell Inc., New York). **Wechselwirkung von Saccharosemonolaurat mit anderen oberflächenaktiven Stoffen.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **35**, 127–129, 1958.)

Es wurde untersucht, welchen Einfluß Zusätze von Natriumdodecylsulfat, Polyäthylenglykolmonolaurat und Lauroyldiäthanolamid zu wäßri-

gen Lösungen von Saccharosemonolaurat auf die Oberflächenspannung, die Schaumstabilität und die Oberflächenviskosität haben. Das Mengenverhältnis des Zusatzstoffes zum Saccharosemonolaurat betrug bei den Versuchen immer 1:9. Aus den Oberflächenspannungskurven geht hervor, daß die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) durch Natriumdodecylsulfat und Polyäthylenglykolmonolaurat herabgesetzt wird. Das wird auf H-Brückenbindungen zwischen den Saccharosegruppen und den Alkylsulfationen bzw. den Äthergruppen zurückgeführt. Lauroyldiäthanolamid hingegen vergrößert die CMC, woraus geschlossen wird, daß die H-Brücken benachbarter Saccharosegruppen untereinander stärker sind als zwischen diesen Gruppen und den Diäthanolamidgruppen. Die Oberflächenviskosität wird durch die Zusätze nicht erhöht. Der Einfluß auf die Schaumstabilität ist ziemlich komplex. *H. Lange* (Düsseldorf)

Matijević, E. und *B. A. Pethica* (Department of Colloid Science, Free School Lane, Cambridge, England). **Die Adsorption von Natriumoktanoat und Oktansäure an der Grenzfläche Luft-Lösung.** (Croatica Chemica Acta **29**, 431–443, 1957.)

Die Oberflächenspannung γ von Oktansäurelösungen in reinem Wasser sowie in 0,1 n NaCl, HCl und NaOH wurde als Funktion der Konzentration bei 20°C gemessen, in HCl und NaOH außerdem auch bei 40°C. Ferner wurde der Einfluß des p_H-Wertes auf γ bei konstanter Konzentration und Ionenstärke bestimmt. Die π, A-Kurven (π = Erniedrigung von γ, A = Fläche pro adsorbiertes Oktansäuremolekül) wurden nach der *Gibbs*schen Gleichung für die HCl-haltigen und für die NaOH-haltigen Lösungen, d. h. für undissozierte und für ionisierte Adsorptionsfilme berechnet. Für die ionisierten Filme wurden höhere Werte für π erhalten als für die undissozierten. Es wurde nachgeprüft, ob die Differenz gleich der nach bekannten Theorien berechenbaren freien Energie der elektrischen Doppelschicht ist, unter der Annahme, daß beim vollständig ionisierten Film die Oberflächenladungsdichte gleich der Oberflächenkonzentration der langkettigen Ionen ist. Es ergab sich jedoch nur oberhalb von etwa $A = 80$ Å² eine annähernde Übereinstimmung, während bei kleineren Werten von A erhebliche Abweichungen auftraten, und zwar bei 20°C stärker als bei 40°C.

Aus der Temperaturabhängigkeit der π, A-Kurven wurden ferner die integralen Adsorptionswärmen ΔH für die ionisierte und für die nichtionisierte Oktansäure ermittelt. Die Differenz zwischen beiden sollte gleich dem elektrostatischen Anteil an der Bildungswärme der Doppelschicht sein; diese läßt sich theoretisch berechnen. Jedoch ergab sich auch hier keine Übereinstimmung. Als mögliche Ursachen für die Diskrepanzen werden spezifische Ionenbindungen, Solvatation und andere Faktoren, die in der Doppelschichttheorie nicht berücksichtigt wurden, erwähnt.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Anderson, P. J. (Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Nr. Didecot, Berks). **Die Charakteristik der Beziehungen zwischen ζ-Potential und Konzentration.** (Trans. Faraday Soc. **54**, 562–572, 1958.)

Die in dieser Arbeit abgeleiteten Beziehungen gehen von der Voraussetzung aus, daß zwischen der Oberflächenladungsdichte δ und dem ζ-Potential die aus der Theorie der diffusen Doppelschicht folgende Beziehung gilt, und daß die Adsorption von Ionen an bestimmten lokalisierten Punkten der Oberfläche erfolgt. Die Abhängigkeit des ζ-Potentials von der Elektrolytkonzentration C bzw. vom p_H-Wert wird für eine Reihe von Fällen durchgerechnet, und zwar für den Fall, daß δ von C unabhängig ist, ferner für eine vom p_H-Wert abhängige Adsorption bei konstanter Ionenstärke und schließlich für die Adsorption einer oder beider Ionenarten eines einfachen binären Elektrolyten, wobei die beiden Möglichkeiten unterschieden werden, daß die Ladung δ ausschließlich durch Adsorption von Ionen aus der Lösung bedingt ist, oder daß die Oberfläche auch von sich aus Ionen bildet und damit neben der Adsorption einen Beitrag zu δ liefert. Die abgeleiteten Beziehungen geben eine Erklärung für die bekannte Tatsache, daß $d\,\zeta/d \log_{10} C$ in den meisten Fällen kleiner ist als der *Nernst*sche Faktor 2,3 kT/Ze (Z = Wertigkeit der Ionen, e = Elementarladung), und daß in gewissen Fällen Maxima für ζ auftreten. Eine Reihe von experimentellen Daten läßt sich im wesentlichen auf Grund der erhaltenen Gleichungen interpretieren. *H. Lange* (Düsseldorf)

d) Heterogene Katalyse

Krause, A., S. Zieliński u. *H. Woiniczek* (Inst. f. anorg. Chem. d. Univ. Posnań, Polen). **Über die Bestimmung der Zahl der aktiven Zentren auf der Oberfläche eines Aluminiumoxydhydrat-Trägers.** (Roczniki Chemii **30**, 1103–1110, 1956.)

Der Katalysator $Al(OH)_3/Co^{2+}$ ist bei der Oxydation von Indigocarmin mit Wasserstoffperoxyd bei 37° stark wirksam, doch ergab sich eine Aktivitätssteigerung der Co^{2+}-Ionen mit zunehmender Menge des Trägers $Al(OH)_3$. Durch Bestimmung der maximalen Aktivität und der $Al(OH)_3$-Oberfläche wurde die Zahl der aktiven Stellen berechnet, wobei angenommen wurde, daß jedes Co^{2+}-Ion ein aktives Zentrum auf einer monomolekularen Schicht der Trägeroberfläche besetzt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Krause, A. (Inst. f. anorg. Chem. d. Univ. Poznań, Polen). **Über die Reaktionsfähigkeit fester amorpher Metallhydroxyde beim Zerreiben.** (Roczniki Chem. **29**, 201–208, 1953.)

Beim Zerreiben fester amphoterer Metallhydroxyde miteinander lassen sich Mischkatalysatoren mit überadditiver Wirkung erzeugen. Untersucht wurden eine Reihe mechanischer Mischungen von Zweistoffkatalysatoren auf der Basis von $Ni(OH)_2$ und $PbO \cdot 1/2\,H_2O$, die mit anderen Metallhydroxyden vermischt wurden. Außer in Mischkristallbildung kann der aktive Zustand solcher Metallhydroxydgemische auch durch die Bildung von Peroxydverbindungen bedingt sein, wofür Beispiele angegeben werden. Diese Peroxydverbindungen bilden neue und wichtige Glieder eines Redoxsystems, das nach dem Prinzip einer Stufenkatalyse arbeitet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Krause, A. (Inst. f. anorg. Chem. d. Univ. Poznań, Polen). **Untersuchungen über Katalyse. Katalytisch-analytische Untersuchungsmethoden.** (Bull. Soc. Amis. Sci. Lett. Poznań **13** B, 155–259, 1956.)

Zusammenfassender Bericht über die Ergebnisse analytischer Untersuchungen, bei denen verschie-

lene anorganische und organische Substanzen als Träger für bestimmte Ionen und Ionenkollektive Verwendung fanden. Die Träger erwerben in diesem Falle als Mehrstoffkatalysatoren individuelle katalytische Fähigkeiten, wodurch eine Grundlage für die Charakterisierung solcher Trägersubstanzen geschaffen wird. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Chatterjee, S. N. (Inst. of Nuclear Phys., Calcutta 9, Indien). **Über die Struktur von Wolframoxyd im kolloiden Zustand.** (J. Coll. Sci. **13**, 61–66, 1958.)

Wolframoxydkristalle im kolloidalen Zustand wurden elektronenmikroskopisch untersucht. Dabei wurden drei verschiedene Typen von Partikeln beobachtet: 1. Sehr kleine Partikel, deren Gestalt nicht aufgelöst wurde, 2. rechteckige Plättchen und 3. große hexagonale Plättchen. Die Elektronenbeugung der kleinen Partikel deutet auf eine kubische Struktur. Die beiden anderen Typen gaben Beugungsbilder, die mit der nach den Ergebnissen der Röntgenanalyse orthorhombischen Struktur des Wolframoxyds konsistent waren. Nach der Interpretation des Autors treten während des Wachstumsprozesses im kolloiden Zustand Wolframoxydkristalle in einer metastabilen kubischen Struktur auf, die später in die stabile orthorhombische Form übergehen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Constable, H. u. *V. Amirhanyan* (Inst. of Phys. Chem. of Istanbul Univ., Istanbul, Türkei). **Die Stabilität von Dispersionen feiner Luftbläschen in Wasser.** (Istanbul Üniv. Fakültesi Mecmulasi **22**, 378–382, 1958.)

Die Existenzzeit von Suspensionen aus feinen Luftbläschen wurde in reinem Wasser und in Saponinlösung untersucht. Sie sind nur kurze Zeit stabil, doch bleiben sie durch Saponin in hohen zylindrischen engen Gefäßen länger bestehen. In Wasser stimmen die kleinsten Bläschendurchmesser etwa mit den Blasengrößen in Saponinemulsionen überein, doch vereinigen sich die Luftbläschen in Wasser sehr rasch. *E. Ühlein* (Frankfurt a.M.)

Constable, F. H. (Inst. of Phys. Chem., Istanbul Univ., Istanbul, Türkei). **Kolloides Silbersulfid.** (Istanbul Üniv. Fakültesi Mecmulasi **22**, 334–342, 1957.)

Beschreibung einer neuen Methode zur Herstellung eines Silbersulfid-Hydrosoles durch Zersetzung von Silberthiosulfat: $Ag_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow Ag_2S_0 + 2\,H^+ + SO_4^{2-}$. Hierzu wird 1 ml einer 1 n-Silbernitratlösung in eine Lösung aus 1 ml 1 n-Natriumnitrat, 1 ml 1 n-Natriumthiosulfat und 800 ml Leitfähigkeitswasser bei 0° unter Rühren eingetragen. Die milchigweiße Suspension geht im Laufe einer Stunde in eine klare braune Flüssigkeit über, die ein stabiles Silbersulfidsol bildet. Bei 0° verläuft die Reaktion entsprechend dem Zeitgesetz: $(m/m_0)^{1/3} = 1{,}038 - 0{,}01334\,t$. Die Kolloidoberfläche beträgt etwa 250 m^2 pro Gramm.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nagels, P. (Phys. Chem. Lab., Univ. of Ghent, Ghent, Belgien). **Vermeidung von Dialyse bei der Herstellung hydrophober Sole.** (Nature **181**, 638, 1958.)

Wegdialyse von Fremdionen bei der Herstellung hydrophober Sole ist nicht erforderlich, wenn statt über doppelten Umsatz in der wäßrigen Phase die Bildung der Kolloide durch Eluierung aus einem mit dem Kation beschickten Kationenaustauscher durch eine das Anion in Form des Alkalisalzes enthaltende wäßrige Lösung vorgenommen wird. Bei der Bildung eines AgJ-Soles auf diesem Wege an *Dowex* 50 ließ sich durch Leitfähigkeitsmessungen demonstrieren, daß hierbei ein sonst nur bei elektrodialysierten Solen zu erreichender Grad der Elektrolytfreiheit erzielt werden kann, ohne daß die Stabilität des Soles darunter leidet. Die Gegenionen der Solpartikel (K^+) ließen sich durch Passieren entsprechend beladener Kationenaustauscher gegen H^+ oder Ba^{2+} austauschen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kahn, A. (Shell Development Company, Emeryville, Calif.). **Die Ausflockung von Na-Montmorillonit durch Elektrolyte.** (J. Coll. Sci. **13**, 51 bis 60, 1958.)

Durch viskosimetrische und spektralphotometrische Messungen wurde die Ausflockung von Na-Montmorillonit durch vier Elektrolyte, NaCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$ und $La(NO_3)_3$, untersucht. Die Tonkonzentrationen betrugen 0,025% bis 0,83%. Es wurde gefunden, daß die zur Ausflockung des Tons erforderliche NaCl-Konzentration unabhängig von der Teilchengröße und Konzentration des Na-Montmorillonits ist, womit die Voraussagen der *Verwey-Overbeck*schen Theorie bestätigt werden. Bei den anderen Salzen ist die zur Tonausflockung benötigte Elektrolytkonzentration eine Funktion der Tonkonzentration. Daraus geht hervor, daß zwischen dem Na-Montmorillonit und dem zugesetzten Elektrolyten ein schnell vor sich gehender Ionenaustausch stattfindet.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Uskov, I. A. (Staatl. Universität Kiew „T. G. Ševčenko"). **Einfluß von Elektrolyten auf die Struktur und die mechanischen Eigenschaften von Bentonit-Suspensionen.** (Kolloidnyj Žurnal **19**, 511/4, 1957.)

Elektrolyte, selbst in geringeren Konzentrationen, rufen in wäßrigen Suspensionen von dialysiertem Askangel (= kaukasischer Bentonit) eine Strukturbildung hervor, wie aus Versuchen in einer modifizierten *Couette*-Apparatur hervorgeht.

Dauerhaftigkeit, Elastizität und Viskosität der Strukturen vergrößern sich im Verlauf der ersten 24 Stunden nach Zugabe des Elektrolyten um den Faktor 10, danach im Verlauf eines Monats nur noch ein wenig. Bereits geringe Konzentrationen an Elektrolyten wie $CaCl_2$, NaCl, $CaSO_4$ oder Na_2SO_4 bewirken bei den genannten strukturellen und mechanischen Eigenschaften der Askangel-Suspension diesen plötzlichen Anstieg, der auf die Bildung von Kaogulationsstrukturen zurückgeführt wird. Die für die Erzielung vergleichbarer Effekte notwendigen Konzentrationen an Elektrolyten $1-1$, $2-1_2$, 1_2-2 und $2-2$ befinden sich in qualitativem Einklang mit der *Schulze-Hardy*schen Wertigkeitsregel: Ca-Salze sind 3–5mal wirksamer als Na-Salze, und Sulfate übertreffen die Chloride ebenfalls. *K.-C. Buschbeck* (Frankfurt a. M.)

Oh-Yama, Y. u. *K. Futaki* (Res. Sect., Kyoto Factory, Mitsutishi Paper Mills Co., Kyoto, Japan). **Verschiedene Alkylamine und Ammoniumverbindungen als Beschleuniger des Kornwachs-**

tums von Silberchloridsuspensionen in wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösungen. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 10–16, 1958.)

Verschiedene Alkylamine und Ammoniumverbindungen (cyklisch und nichtcyklisch) wurden hinsichtlich ihres Beschleunigungsvermögens für das Kornwachstum in einer Silbersuspension in wäßriger Lösung von Polyvinylalkohol geprüft. Dabei fand man, daß die früher bei verschiedenen organischen N-Derivaten festgestellte Beziehung zwischen Molekulargewicht und ihrer Beschleunigungsaktivität (A) für diese Klasse von Verbindungen hier nicht gilt. Statt dessen lassen sich die Meßdaten durch einen Ausdruck erfüllen, in dem die Kettenlänge (n_E) im Gleichgewichtszustand eingeht, nämlich: $\log A = -\log C_g = (n_E - \beta)/3{,}50$, worin C_g die kritische Konzentration für das Einsetzen von Kornwachstum (in Millimol) bedeutet und β den Wert 8 oder 12 besitzt. Diese Gleichung ist dem für viele grenzflächenaktiven Verbindungen gültigen Ausdruck ähnlich, der Kettenlänge und kritische Micellenkonzentration verknüpft. Deshalb wird vermutet, daß das Kornwachstum von Silberchlorid analog wie die Micellenbildung verläuft.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Krause, A. (Inst. f. anorg. Chem., Univ. Poznań, Polen). **Über das Vaporosol des Iso-Orthoferrihydroxyds.** (Roczniki Chem. **26**, 525–530, 1952.)

Diskussion der Bedingungen und Ursachen für das Auftreten oder die Unterdrückung der Wasserdampfflüchtigkeit des röntgenamorphen ziegelfarbigen Gels des Iso-Orthoferrihydroxyds. Das Gel des ebenfalls röntgenamorphen Orthoferrihydroxyds (gewöhnliches braunes Eisen-III-hydroxyd) erwies sich bei diesen Versuchen nicht als hydrophob, obwohl es sich vom Iso-Orthohydroxyd hinsichtlich seines Wassergehaltes kaum unterscheidet, der in beiden Fällen etwas mehr als 30% im lufttrockenen Zustande beträgt. Das Orthoferrihydroxyd ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und geht in kochendem Wasser ziemlich schnell und vollständig in α-Fe_2O_3 über.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Krause, A. (Inst. f. anorg. Chem. d. Univ. Poznań, Polen). **Über die Beziehung der Kolloide zum Glas- bzw. unterkühlten Zustand der Materie.** (Bull. Soc. Amis. Sci. Lett. Poznań **13** B, 91–110, 1956.)

Diskussion der Kolloide als Systeme, die mit dem Glaszustand bzw. dem unterkühlten Zustand der Materie in näherer Beziehung stehen, unter Anführung zahlreicher Beispiele aus der Literatur zur Stütze der Hypothese.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ghosh, B. N. u. *A. K. Ghosh* (Dept. of Phys. Chem., Univ. Coll. of Sci. and Technol., Calcutta, Indien). **Stabilität und elektrokinetisches Potential von Zinnoxyd-Sol.** (J. Indian Chem. Soc. **34**, 871 bis 876, 1958.)

Unter Verwendung der *Smoluchowski*schen Gleichung wurden die Werte von ζ aus elektroosmotischen und elektrophoretischen Daten berechnet, die an Zinnoxydsol im Gebiete der langsamen Koagulation in Gegenwart der Chloride von Na^+, Ba^{2+}, Al^{3+} und $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ gewonnen waren. Die spezifische Leitfähigkeit „S" der überstehenden Lösung wurde im Gleichgewicht mit dem Kaogulat bestimmt. Beim Auftragen von $1/\zeta$ gegen $1/S$ erhält man eine Gerade, die die $1/\zeta$-Achse an der Stelle $1/\zeta$ schneidet. Die Größe „ζ" wurde als wahres elektrokinetisches Potential des Sols in Gegenwart solcher Konzentrationen obiger Elektrolyten identifiziert, die gleiches Koagulationsvermögen besitzen. Der durch elektrophoretische und elektroosmotische Methoden bestimmte Durchschnittswert des wahren „ζ"-Potentials des untersuchten Zinnoxydsoles beträgt unter den angegebenen Bedingungen —37 mV.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hazel, J. F. und *H. O. Strange* (Department of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.). **Wechselwirkung anorganischer makromolekularer Systeme mit oberflächenaktiven Stoffen.** (J. Colloid Sci. **12**, 529–537, 1957.)

Die Flockung positiv geladener Sole, z. B. Fe_2O_3-Sol, durch anionaktive Stoffe – Kaliumseifen, Natriumalkylsulfate – sowie negativ geladener Sole, wie MnO_2-Sol, durch kationaktive Stoffe – Alkylaminhydrochloride – wurde untersucht. Der Flockungswert, d. h. die Mindestkonzentration an oberflächenaktivem Stoff, bei der Flockung eintritt, nimmt mit steigender Länge der Alkylkette ab. Für längere Ketten wird der Flockungswert bei zunehmender Verdünnung des Sols kleiner, woraus auf eine starke Adsorption der langkettigen Ionen zu schließen ist. Bei Konzentrationen, die wesentlich höher als die Flockungswerte sind, wird das Sol durch Umladung wieder stabil. Bei kurzen Ketten tritt diese Reststabilisierung erst bei Konzentrationen ein, die etwa das 100-fache des Flockungswertes betragen, während bei langen Ketten die Reststabilisierung schon bei ungefähr dem 10-fachen des Flockungswertes beginnt. Die kritische Mizellbildungskonzentration des oberflächenaktiven Stoffes nimmt bei Anwesenheit eines entgegengesetzt geladenen Sols infolge der Adsorption scheinbar zu, während sie durch ein Sol mit gleichem Ladungsvorzeichen praktisch nicht geändert wird.

H. Lange (Düsseldorf)

b) Emulsionen

Osipow, L., F. D. Snell und *M. Ferencz* (Foster D. Snell Inc., New York). **Stabilität von Emulsionen, die Saccharoseester enthalten.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **35**, 65–68, 1958.)

Die Stabilität von wäßrigen Mineralölemulsionen, die mit Saccharosemonostearat stabilisiert sind, nimmt ab, wenn das Monostearat teilweise durch Saccharosedistearat oder Glyzerinmonostearat ersetzt wird. Bei den Versuchen wurde der Stabilisator in vorgebildete Mineralölemulsionen gegeben, um den Einfluß variabler Tropfengröße auszuschalten. Die zahlenmäßigen Ergebnisse für die Stabilität stehen mit der Vorstellung, daß die Emulsionsstabilität von der für die Desorption des Stabilisators aus der Grenzfläche in die kontinuierliche Phase notwendigen Energie abhängt, in Übereinstimmung. Weitere Versuche, bei denen der Stabilisator vor der Bildung der Emulsion zugegeben wurde, ergaben, daß in diesem Fall bei genügend hohen Konzentrationen für die Mischungsreihe Saccharosemonostearat-Glyzerinmonostearat ein Maximum der Stabilität bei etwa gleichen Anteilen der beiden Komponenten auftritt. Dieses Maximum wird auf eine Verringerung der Tröpfchengröße zurückgeführt.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Aerosole und Schäume

De Vries, A. J. (Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, Antonie (Seine), France). **Schaumstabilität. Teil I. Struktur und Stabilität von Schäumen.** (Rec. trav. chim. **77**, 81 bis 91, 1958.)

Die Schaumstabilität einer Lösung wird durch die Oberflächenspannung γ in mehrfacher Weise beeinflußt. Hervorzuheben ist besonders der Einfluß auf die Elastizität der Schaumlamellen. Bei einer Deformation einer Lamelle unter Vergrößerung der Oberfläche steigt γ an. Es wird abgeleitet, daß der durch Zunahme von γ bedingte Anteil an der Elastizität für eine schnelle Deformation bei hinreichend großer Oberflächenkonzentration größer ist als die auch schon durch einen konstanten Wert von γ bedingte Elastizität. Für den Abbau eines Schaumes sind im wesentlichen zwei Vorgänge maßgebend, nämlich der Durchtritt von eingeschlossenem Gas durch die Schaumlamellen und der Kollaps der Lamellen. Der Durchtritt von Gas wird durch die Druckdifferenzen zwischen Schaumblasen verschiedener Größe verursacht und spielt vorwiegend bei Kugelschaum eine Rolle. Die Stabilität von Polymerschaum hingegen wird vorwiegend durch den Kollaps beeinträchtigt. Der Kollaps wird durch das Auslaufen der Schaumlamellen begünstigt. Bei stabilen Schäumen werden die Lamellen teils durch die Oberflächenviskosität, teils durch die gegenseitige Abstoßung der beiderseitigen elektrischen Doppelschichten am vollständigen Auslaufen gehindert.

H. Lange (Düsseldorf)

De Vries, A. J. (Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, Antony (Seine), France). **Schaumstabilität. Teil II. Gasdiffusion in Schäumen.** (Rec. trav. chim. **77**, 209–223, 1958.)

Wenn eine große und eine kleine Schaumblase aneinandergrenzen, erfolgt unter dem Einfluß der zwischen beiden herrschenden Druckdifferenz ein Übergang von eingeschlossenem Gas aus der kleinen in die große Blase, bis die kleine verschwunden ist. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs kann als Funktion der Blasenradien, der Oberflächenspannung und der Dicke und Permeabilität der die Blasen voneinander trennenden Flüssigkeitslamellen theoretisch berechnet werden. Dabei braucht in erster Näherung nur der Radius r der kleinen Blase berücksichtigt zu werden. Aus der Theorie folgt, daß r^2 linear mit der Zeit t abnehmen muß. Diese Folgerung wird experimentell bestätigt. Unter der Annahme, daß die Permeabilität der Lamellen durch die Löslichkeit und den Diffusionskoeffizienten des Gases in der Flüssigkeit bestimmt wird, ergeben sich aus der beobachteten Geschwindigkeit des Schrumpfens der kleinen Blasen größenordnungsmäßig richtige Werte für die Dicke der Lamellen. Wenn die Blasengrößenverteilung im Anfangszustand bekannt ist, kann die Zahl der noch vorhandenen Blasen als Funktion der Zeit berechnet werden. Es ist möglich, die Größenverteilung durch Beobachtung der Blasengrößen in der Berührungsebene zwischen dem Schaum und einer ebenen Glaswand des Behälters zu ermitteln. *H. Lange* (Düsseldorf)

De Vries, A. J. (Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, Antonie (Seine) France). **Schaumstabilität. Teil III. Spontane Schaum-Destabilisierung als Folge der Gasdiffusion.** (Rec. trav. chim. **77**, 283–296, 1958.)

Aus beobachteten Blasengrößenstatistiken in Schäumen wurde ein empirischer mathematischer Ausdruck für die Blasengrößen-Verteilungsfunktion erhalten. Aus dieser Funktion und den im Teil II entwickelten Beziehungen wurde eine Gleichung abgeleitet, welche die Zahl der noch vorhandenen Blasen in Abhängigkeit von der Zeit angibt, vorausgesetzt, daß die Abnahme der Blasenzahl nur auf das Verschwinden der kleinen Blasen infolge einer Diffusion des eingeschlossenen Gases durch die Flüssigkeitslamellen in die größeren Blasen zurückzuführen ist. Zur experimentellen Prüfung wurden Schäume aus mehreren Flüssigkeiten mit verhältnismäßig großer Viskosität verwendet, so daß das Auslaufen der Schaumlamellen weitgehend unterdrückt und eine Zerstörung von Schaumblasen durch Kollaps der Lamellen praktisch ausgeschaltet war. Die aus den beobachteten Geschwindigkeiten der Abnahme der Blasenzahl berechneten Lamellendicken stimmen größenordnungsmäßig mit denen überein, die aus der Blasengrößenverteilung und der mittleren Dichte des Schaumes unmittelbar erhalten werden. Eine weitere Bestätigung des angenommenen Gasdiffusionsmechanismus liegt darin, daß bei Schäumen aus derselben Flüssigkeit, die mit verschiedenen Gasen gefüllt sind, die Unterschiede der Blasenzerfallsgeschwindigkeiten mit guter Annäherung so groß sind, wie man nach den Löslichkeiten und Diffusionskoeffizienten der Gase in Wasser zu erwarten hat. Auch zwischen den Geschwindigkeiten der Abnahme der Blasenzahl und der Schrumpfung einer einzelnen Blase besteht die theoretisch zu erwartende Beziehung. *H. Lange* (Düsseldorf)

Kitani, S. (Dept. of Chem. Fac. of Sci., Nagoya Univ., Chicusa, Nagoya, Japan). **Untersuchungen an monodispersen Aerosolen. III. Bildung von Schwefel-Aerosolen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 16–19, 1958.)

Es wurde versucht, die Art der bei der Bildung von Schwefelaerosolen nach der Kondensationsmethode unter Verwendung des Aerosol-Generators nach *La Mer* wirksamen Keime aufzuklären. Als solche wirken anscheinend größere Partikel aus dem Silberdampf, der bei der hohen Temperatur der elektrischen Entladung an den Elektroden entsteht und die sich beim Zusammenstoß der Primäreinheiten untereinander durch Kondensation und Koagulation bilden. Es ließ sich zeigen, daß ionisiete Gasmolekeln oder Sauerstoffverbindungen, wie Ozon oder Stickstoffdioxyd, als Keime nicht in Frage kommen. *E. Uhlein* (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Flockhardt, B. D. (Department of Chemistry, University College, Upper Merrion Street, Dublin, Ireland). **Die kritische Mizellbildungskonzentration von Natriumdodecylsulfat in Äthanol-Wasser-Mischungen.** (J. Colloid Sci. **12**, 557–565, 1957.)

Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) wurde aus den Knickpunkten in den Kurven der Äquivalentleitfähigkeit als Funktion der Konzentration ermittelt. In reinem Wasser geht die CMC von Natriumdodecylsulfat in Abhängigkeit von der Temperatur bei etwa 30°C durch ein Minimum. In Äthanol-Wasser-Mischungen nimmt die CMC oberhalb 20°C mit steigender Temperatur zu. Der Temperaturkoeffizient wird bei Erhöhung der Äthanolkonzentration größer. Unterhalb 20°C ist die CMC in Lösungen, die bis zu 9% Äthanol ent-

halten, konstant. Bei mehr als 9% Äthanol können keine eindeutigen CMC-Werte erhalten werden, weil die Leitfähigkeitskurven einen anomalen Verlauf mit einem Maximum zeigen. Dieses wird auf die Bildung kleiner Aggregate mit relativ hoher Beweglichkeit aus den langkettigen Ionen und dem Alkohol zurückgeführt. Zur Deutung des Einflusses der Temperatur und der Äthanolkonzentration auf die CMC wird die Vorstellung herangezogen, daß das Wasser in unmittelbarer Nähe der Paraffinketten eine orientierte eisähnliche Struktur aufweist, die mit zunehmender Temperatur und steigender Äthanolkonzentration allmählich abgebaut wird. *H. Lange* (Düsseldorf)

Anacker, E. W. (Chemistry Department, Montana State College, Bozeman, Montana). **Lichtstreuung durch Lösungen von Cetylpyridiniumchlorid.** (J. Phys. Chem. **62**, 41–45, 1958.)

Aus Messungen der Lichtstreuung von Cetylpyridiniumchlorid in NaCl-haltigen Lösungen ergibt sich, daß die Mizellengröße mit zunehmender NaCl-Konzentration zunächst ansteigt, um dann bei einem bestimmten Endwert, der einem Mizellengewicht von etwa 49000 entspricht, konstant zu bleiben. Die Berücksichtigung der Ladung der Mizelle macht höchstens 6% des berechneten Mizellengewichtes aus. Die erhaltenen Mizellengrößen stimmen mit denen, die früher von *Hartley* und *Runnicles* aus der Diffusionsgeschwindigkeit ermittelt worden waren, überein. Die Ergebnisse sind mit der Annahme, daß die Mizellen kugelförmig sind, vereinbar. *H. Lange* (Düsseldorf)

Matijević, E. und *B. A. Pethica* (Department of Colloid Science, University of Cambridge, England). **Die Mizellbildungswärme von Natriumdodecylsulfat.** (Trans. Faraday Soc. **54**, 587–592, 1958.)

Die kritischen Mizellbildungskonzentrationen (CMC) für Natriumdodecylsulfat in Lösungen, die gleichzeitig NaCl in verschiedenen Konzentrationen enthielten, wurden für 20, 40 und 60°C aus Oberflächenspannungs-Konzentrationskurven ermittelt. Die CMC nimmt mit steigender Temperatur zu, und zwar von 40 bis 60° stärker als von 20 bis 40°. Aus der Temperaturabhängigkeit der CMC kann mit Hilfe einer Gleichung, die der von *Clausius-Clapeyron* analog ist, die molare Mizellbildungswärme ΔH berechnet werden. Die Gleichung ist nur dann eindeutig anwendbar, wenn der Einfluß eines möglicherweise an den Mizellen stattfindenden Ionenaustausches ausgeschaltet wird. Das geschieht im vorliegenden Falle durch Konstanthalten der Na-Ionenaktivität mit Hilfe des NaCl-Zusatzes. Für die Natriumdodecylsulfat berechneten Werte für $-\Delta H$ nehmen mit steigender Temperatur und NaCl-Konzentration zu. Für 0,01 n NaCl wird zwischen 20 und 40° ein Wert von $-\Delta H = 0{,}4$ kcal erhalten. Der hieraus folgende sehr kleine negative Wert für die Entropie der Mizellbildung deutet darauf hin, daß der durch die Aggregation und die Bindung der Gegenionen bedingte Entropieverlust größtenteils durch die Desolvation kompensiert wird.

H. Lange (Düsseldorf)

Mukherji, A. K. und *A. K. Dey* (Chemical Laboratories, University of Allahabad, Indien). **Verhalten von Ammoniumaurintrikarboxylat als Kolloidelektrolyt.** (J. Colloid Sci. **13**, 99–102, 1958.)

Bei Untersuchungen über Chelate von Ammoniumaurintrikarboxylat (Aac) mit Aluminium wurde beobachtet, daß die bei hohen Konzentrationen gebildeten Chelate eine unstöchiometrische Zusammensetzung haben. Dieser Umstand könnte möglicherweise darauf zurückzuführen sein, daß Aac in höheren Konzentrationen nicht mehr in echt gelöstem Zustand vorliegt. Zur Nachprüfung wurde die Äquivalentleitfähigkeit Λ wäßriger Lösungen von Aac in Abhängigkeit von der Konzentration c bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Λ, Vc-Kurve hat einen Verlauf, wie er für Kolloidelektrolyte bekannt ist. Mit zunehmender Temperatur steigt Λ bei gegebener Konzentration linear an. Die Extrapolation nach tieferen Temperaturen führt, für verschiedene Konzentrationen übereinstimmend, zu $\Lambda = 0$ bei -36°C. Da eine gleichartige Extrapolation erfahrungsgemäß für gewöhnliche Elektrolyte auf etwa -40° führt, für Kolloidelektrolyte hingegen auf -15° bis 35°, wird daraus geschlossen, daß Aac ein intermediäres Verhalten zwischen beiden Arten von Elektrolyten zeigt. *H. Lange* (Düsseldorf)

Tyuzyo, K. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Osaka Univ., Kita-ku, Osaka, Japan). **Der Zusammenhang zwischen Viskosität und kritischer Micellenkonzentration von Detergentienlösungen. III. Beziehung zwischen Micellengewicht, Viskosität und kritischer Micellenkonzentration in Lösungen von Detergentien.** (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 117 bis 122, 1958.)

Folgender Ausdruck verknüpft Assoziationszahl (n) und die kritische Konzentration für die Micellenbildung (c_c in Mol/l) in Lösungen von Detergentien miteinander:

$$n = 17{,}0 \times (1/C_c)^{0{\cdot}29}.$$

Er gilt unabhängig davon, ob Anionen- oder Kationenseifen vorliegen, und ist auch unabhängig von der Anwesenheit von Fremdelektrolyten. Ebenfalls wurden zwei empirische Gleichungen für den Zusammenhang zwischen dem Mizellengewicht und den Grenzviskositäten aufgefunden, die nicht nur für ionogene, sondern auch für nicht-ionogene Detergentien gelten. Das charakteristische Verhalten der Viskosität bei der kritischen Micellenkonzentration soll durch die Adsorption von Seifenmolekeln an den Viskosimeterwänden bedingt sein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Kremnev, L. Ja., G. A. Sadrin (Leningrader technologisches Institut „Lensovet"). **Gelierte Emulsionen. 14. Äthylcellulose als Stabilisator für Emulsionen des Typs W/M.** (Kolloidnyj Žurnal **19**, 440–445, 1957.)

Äthylcellulose kann als Stabilisierungsmittel für Emulsionen von Toluol in Wasser dienen.

Untersucht wurden 5 Äthylcellulosefraktionen mit vergleichbarem Äthylierungsgrad, aber verschiedenem Molekulargewicht. Folgende Ergebnisse wurden erhalten: Die emulgierende Fähigkeit des Stabilisators nimmt mit wachsendem Molekulargewicht des Hochpolymeren zu. (Gleichzeitig werden die Schutzschichten dünner.) Die mit Äthylzellulose stabilisierten Emulsionen sind hochdispers. Die Verteilungskurve für die Tröpfchengrößen hat ihr Maximum bei $-1\ \mu$.

In Übereinstimmung mit den Vorstellungen von *Rehbinder* erscheint ein mechanisch dauerhafter gallertartiger, mehrfach-molekularer Belag von

Äthylzellulose auf den Oberflächen der Toluoltröpfchen als wesentlicher Faktor für die Beständigkeit der untersuchten Emulsionen.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Mišin, V. P. und *N. D. Verderevskaja* (1. Moskauer medizinisches Institut „I. M. Sečenov", Lehrstuhl für allgemeine Chemie). **Der Einfluß der Temperatur auf die Größe und die Geschwindigkeit des Quellens von Agar.** (Kolloidnyj Žurnal **19**, 472/7, 1957.)

Die Temperaturabhängigkeit von Größe und Geschwindigkeit der Quellung von Agar-Agar in Wasser und in Lösungen von Salzen (K_2SO_4,KSCN) wurde mit Hilfe einer selbstregistrierenden Apparatur untersucht.

Im allgemeinen ist das Ausmaß der Agar-Quellung in komplizierter Weise von der Temperatur abhängig. Ist aber der Quellprozeß dadurch vereinfacht, daß ihm keine Auflösungsvorgänge überlagert sind, dann steigt die Größe der Quellung mit zunehmender Temperatur an. Die Quellgeschwindigkeit nimmt bei Temperaturerhöhung nur unbedeutend zu. Der zugehörige Temperaturkoeffizient liegt nahe bei 1 und ist von der Natur der Flüssigkeit und von der Temperatur abhängig.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Kipling, J. J. u. *D. B. Peakall* (Univ. Hull, England). **Adsorption aus Stickstoffbasen enthaltenden Flüssigkeitsgemischen durch Oxydgele.** (J. chem. Soc. **1958**, 184–189, 1958.)

Bei der Adsorption aus Flüssigkeitsgemischen von Pyridin, Piperidin oder *n*-Butylamin und einem Kohlenwasserstoff an Aluminiumoxyd- oder Kieselgelen bei 20° verlaufen zwei Prozesse nebeneinander. An einem Teil der Geloberfläche tritt irreversible Adsorption der Base ein, möglicherweise als Folge der Bildung schwacher chemischer Bindungen zu den Al- oder Si-Atomen, wobei die Bindungsstärke der Basizität des einzelnen Adsorbates entspricht. Daneben erfolgt noch physikalische Adsorption, wobei Base und Kohlenwasserstoff miteinander konkurrieren. Die individuellen Isothermen wurden aufgestellt unter der Voraussetzung, daß die physikalische Adsorption unimolekular verläuft. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Thiele, H. u. *E. Schacht* (Lehrfach für Kolloidchemie, Univ. Kiel). **Über Ionenreaktionen bei Polyelektrolyten, Vorstufen bei der Bildung von Gelen.** (Z. phys. Chem. **208**, 42–58, 1957.)

Mittels Gleichgewichtsdialyse, durch Messung von Viskosität und elektrischer Leitfähigkeit wurde das Verhalten von verdünntem Alginatsol mit verschiedenen Kationen untersucht, wobei sich Alginsäure als Polyelektrolyt erwies. Es zeigte sich weiter, daß das Gegenion vom Polyanion in verschiedener Weise gebunden werden kann, wobei 4 Stufen in der Reihenfolge abnehmender Bindefestigkeit vermutet werden, in denen die Gegenionen untereinander in einem dynamischen Gleichgewicht stehen: 1) eine festere Bindung mit vorwiegend homöopolaren Anteilen, 2) eine mehr heteropolare Bindung der abschirmenden Gegenionen, 3) eine elektrostatische Bindung als Ionenwolke und 4) als freie Ionen in der Lösung.

Aus der Gleichgewichtsdialyse wurden für die Verdrängung der zweiwertigen Kationen durch Na-Ionen aus der Bindung an das Alginat die Konstanten einer empirischen Gleichung ermittelt, welche als ein Maß für ihre Affinität gelten können. Diese Größen folgen der ionotropen Reihe. Die Leitfähigkeit von Alginat mit zweiwertigen Kationen liegt um so niedriger, je weiter rechts das Gegenion in der anisotropen Reihe steht. Während einwertige Gegenionen lediglich eine Viskositätsabnahme mit steigender Konzentration bewirken, durchläuft bei zweiwertigen die Viskositätsgrenze ein Minimum, steigt bei mittlerer Kationenkonzentration wieder an, während das Sol thixotrop wird. Bei weiterer Zunahme der Kationenkonzentration folgt schließlich die Gelbildung. Bei noch höheren Konzentrationen sinkt die Viskosität wieder ab, es folgt das Gebiet der Flockung. Stets wurde die gleiche ionotrope Reihe gefunden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Mathieson, u. *M. R. Porter* (Univ. Coll., Ibaden, Nigeria und British Nylon Spinners Ltd., Pontypool, Mon., England). **Fraktionierte Fällung von Nukleinsäuren durch Äthanol.** (J. chem. Soc. **1958**, 1301–1302).

Durch Verwendung von Äthanol als Fällungsmittel gelang die Fraktionierung von Nukleinsäuren. Es zeigte sich, daß zunächst die hochmolekulare Substanz ausfällt, teilweise abgebaute Nukleinsäuren dagegen erst bei größeren Alkoholkonzentrationen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bryce, W. A. J., C. T. Greenwood, I. G. Jones u. *D. J. Manners* (Dept. of Chem., The Univ., Edinburgh 9, England). **Physikalisch-chemische Untersuchungen an Stärken. 12. Das Molekulargewicht von Glykogenen in wäßriger Lösung.** (J. chem. Soc. **1958**, 711–715.)

Die Molekulargewichte von 23 aus verschiedenen biologischen Präparaten isolierten Glykogenen wurden bestimmt. Die Analyse in der Ultrazentrifuge ließ erkennen, daß die meisten der untersuchten Proben polydispers waren. Das M.G. der Hauptkomponenten liegt bei $(3 — 9) \times 10^6$. Auch die Lichtstreuungsmessungen bestätigten die polydisperse Natur der Glykogene. Die Einflüsse von Variation der Isolierungsmethode und der Länge der Teilchen auf das M.G. wurden geprüft.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Oyakawa, E. K. u. *B. H. Levedahl* (Dept. of Zoology, Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA). **Die Bindung von Testosteron an Serumalbumin von Rind und Mensch: Die Rolle der Tyrosin-Gruppen.** (Arch. Biochem. Biophys. **7**, 17–23, 1958.)

Die Bindung von Testosteron an Serumalbumin von Rind und Mensch wurde untersucht, wobei die Proteine durch Blockierung der phenolischen Hydroxylgruppen in den Tyrosinseitenketten modifiziert waren. Jodierung der Tyrosingruppen in den Stellungen 2 und 6 verändert nicht die Bindungscharakteristiken des Albumins. Jedoch tritt eine Reduktion der Bindungstendenz durch Ketenisierung der phenolischen Hydroxylgruppen des Tyrosins ein. Dies läßt vermuten, daß Testosteron senkrecht zur Proteinkette und parallel zur Richtung der Ringstruktur der phenolischen Gruppen des Tyrosins gebunden wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cornwell, D. G. u. *J. M. Luck* (Dept. of Chem., Stanford Univ., Stanford, Cal., USA). **Untersuchungen über die Wechselwirkungen zwischen Aminosäuren und Proteinen.** (Arch. Biochem. Biophys. **73**, 391–409, 1958.)

Die Koppelung von Aminosäuren an Proteine ist eine Funktion der Konzentration der beiden Reaktionspartner, sowie von p_H-Wert, Temperatur und Einwirkungszeit. Durch Dialyse und Endgruppenbestimmungen ließ sich zeigen, daß zwischen 30 und 80% der mit einem Protein kombinierten Aminosäuren nur adsorbiert sind, während eine beträchtliche Aminosäurenmenge anscheinend stärker an das Protein gebunden wird. Letzteres ist durch p_H-Wert und Temperatur des Systemes bedingt. Obwohl bereits bei 37° der Anteil stärker gekoppelter Aminosäuren groß ist, wurde hier ein Maximum erst bei 122° beobachtet. Etwa die Hälfte solcher Aminosäuren ist mit den freien Aminogruppen des Proteinmoleküls kombiniert, während der Rest von ihnen an anderen Gruppen sitzt. Die Menge der im untersuchten Modellsystem von Proteinen stärker gebundenen Aminosäuren entsprach etwa derjenigen, die man bei Verwendung von Zellhomogenaten erhielt. Man vermutet, daß die Adsorption von Aminosäuren, die Bildung der Peptidbindung, Protein-Protein-Wechselwirkung und Zersetzung von Proteinen nebeneinander die in den untersuchten Systemen festgestellten Koppelungsarten beeinflussen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Finkle, B. J. u. *E. L. Smith* (Lab. for the Study of Hereditary and Metabolic Disorders u. Dept. of Biol. Chem. and Med., Univ. of Utah, Coll. of Med., Salt Lake City, Utah, USA). **Kristallines Papain: Anzahl und Reaktionsvermögen der Thiolgruppen; chromatographisches Verhalten.** (J. Biol. Chem. **230**, 669–690, 1958.)

Ein System von Vielbett-Ionenaustauschern wird beschrieben, das die Isolierung von Papain in reduzierter Form in ionenfreien Lösungen gestattet. Solche Papainlösungen sind ohne Aktivatorzusatz aktiv, doch geht die Aktivität allmählich verloren, wenn kein Reduktionsmittel oder Chelatbildner zugesetzt werden. Durch Reaktion mit weniger als einem Äquivalent Jodacetamid wird das Enzym vollständig inhibiert, ebenso durch *p*-Chloromercuribenzoat. Papain enthält mehr als eine Sulfhydrylgruppe. Unter bestimmten Bedingungen reagieren 6 Mole *p*-Chloromercuribenzoat oder *p*-Chloromercuribenzolsulfonat mit Papain. Dies läßt den Schluß zu, daß Papain keine Disulfitbrücken enthalten kann.

Bei der Chromatographie von kristallinem Papain oder Mercuripapain an IRC-50 tritt bei $p_H = 7{,}0$ eine einzige aktive Komponente auf. Bei niedrigeren p_H-Werten gelingt die Abtrennung von etwas inaktiver Form. Eine Reihe von experimentellen Beobachtungen lassen vermuten, daß Papain bei Handhabung und Chromatographie etwas instabil ist. Diese Instabilität ist durch den Übergang des Proteins in eine irreversibel inaktive Form und autolytische Spaltung bedingt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kenchington, A. W. (British Gelatine and Glue Res. Assoc., 2 a Dalmeny Av., Holloway, London Nr. 7, England). **Chemische Modifikation der Seitenketten von Gelatine.** (Biochem. J. **68**, 458–468, 1958.)

Mit dem Ziele der Auffindung irgendeines Einflusses auf Viskosität der Lösung und Steifheit des Geles wurden die ionisierbaren Gruppen in Gelatine chemisch modifiziert. Es war jedoch nicht möglich, hierbei einen Zusammenhang zu erkennen. Die völlige Veresterung des Proteins gelang, doch war die so modifizierte Substanz in wäßriger Lösung bei sämtlichen p_H-Werten instabil. Durch den Einfluß von Essigsäureanhydrid auf in wäßrigem Natriumacetat gelöste Gelatine wurde vollständige N-Acetylierung erreicht. O-Acetylierung war vor Reaktion der Mehrheit der Aminogruppen praktisch nicht zu beobachten. Durch milde Behandlung mit Alkalilauge ließen sich die o-Acetylgruppen leicht entfernen. Guanidierung der Aminogruppen konnte nahezu quantitativ erreicht werden. Bei den untersuchten Reaktionsbedingungen bewirkte Hypobromit stets Abbau oder andere Änderungen, bevor es vollständig mit den Guanidingruppen reagiert hatte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kent, P. W., M. Hichens u. *P. F. V. Ward* (Dept. of Biochem., Univ. of Oxford, Oxford, England). **Verdrängungsfraktionierung der Desoxyribonukleoproteine durch Heparin und Dextransulfat.** (Biochem. J. **68**, 568–572, 1958.)

Histone bilden Konjugate mit Natriumheparinat und Dextransulfat, die in 0,14 m NaCl unlöslich sind. Wurden subäquivalente Mengen dieser Polysulfate nativen Desoxyribonukleohistonen portionsweise zugesetzt, so werden dabei Fraktionen der Desoxyribonukleinsäure frei. Bei der Fraktion aus Kälberthymus liegen die Basenverhältnisse (Adenin + Thymin : Guanin + Cytosin) zwischen 0,78 und 1,21, bei solchen aus Ochsenmilz zwischen 0,93 und 1,40. Aus den Ergebnissen ist auf die Kombination zwischen Desoxyribonukleinsäure und dem Gesamthiston in isoliertem Desoxyribonukleoprotein zu schließen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ono, S., T. Kuge u. *N. Koizumi* (Lab. of Biophys. Chem., Coll. of Agricult., Univ. of Osaka Prefecture, Sakai Japan). **Dielektrische Eigenschaften von Stärke. I. Audiofrequenzbereich.** (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 34, 40, 1958.)

An Präparaten der α- und β-Modifikation von Kartoffelstärke mit Wassergehalten zwischen 0,0 und 13,9% wurden DK-Messungen durchgeführt. In verschiedenen Temperaturbereichen wurden dabei zwei verschiedene Prozesse des Auftretens dielektrischer Verluste festgestellt, die als „Nieder"- bzw. „Hochfrequenzprozeß" bezeichnet werden. Der Niederfrequenzprozeß wird hier diskutiert. Qualitativ zeigen beide Stärkemodifikationen ähnliche dielektrische Eigenschaften. Aus der Polarisation des sorbierten Wassers läßt sich schließen, daß adsorbiertes Wasser eine graduelle Eigenschaftsänderung erfährt in dem Umfange, wie seine Sorption zunimmt, während gleichzeitig damit die Micellenstruktur der Stärke aufgelockert wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ono, S., T. Kuge u. *N. Koizumi* (Lab. of Biophys. Chem., Coll. of Agricult., Univ. of Osaka Prefecture, Sakai, Japan). **Dielektrische Eigenschaften von Stärke. II. Hochfrequenzverlustprozeß.** (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 40–45, 1958.)

An beiden (α- und β-)Modifikationen von Stärke (Wassergehalte zwischen 0 und 17,7%) wurden

DK-Messungen im Frequenzbereich zwischen 2 kHz und 3 MHz zwischen Raumtemperatur und — 70° durchgeführt. Die dabei festgestellte dielektrische Relaxation wird auf die Einschränkung der Rotation der Hydroxylgruppen von Stärke und adsorbiertem Wasser zurückgeführt. Der Mittelwert der Aktivierungsenergie beträgt für diesen Prozeß etwa 11 kcal/Mol. Ihr Wert, wie auch der Mittelwert der Relaxationszeit sinkt hierbei mit Zunahme der adsorbierten Wassermenge. Die Variation der DV-Kurve mit der Menge des sorbierten Wassers wird diskutiert. Auch zeigt sich ziemlich analoges dielektrisches Verhalten für beide Modifikationen, außer im Falle der Temperaturabhängigkeit des Maximalwertes für den Verlustfaktor. Sein Verlauf für die β-Modifikation läßt vermuten, daß die Anordnung der Hydroxylgruppen in den Micellen der Stärkekörner einen ziemlich hohen Ordnungsgrad aufweist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bancroft, J. B. (Dept. of Botany and Plant Pathol., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). u. *P. Kaesberg.* **Größe und Gestalt des Alfalfa-Mosaik-Virus.** (Nature **181**, 720–721, 1958.)

Als Folge einer Infektion mit Alfalfa-Mosaik-Virus (AMV) entstehen in Pflanzen mindestens 3 verschiedene Arten von makromolekularen Substanzen, von denen eine den infektiösen Körper bildet. Unter dem Elektronenmikroskop zeigen die drei Partikelarten die Form kleiner Stäbchen von etwa 550 Å Länge, mit einem Durchmesser von 200 Å. Ihre Trennung in der Ultrazentrifuge gelang nur unvollkommen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B. (Univ. of Texas M. D. Anderson Hosp. and Tumor Inst., Dept. of Biochem., Houston, Texas, USA). **Optische Drehung und Viskosität von nativen und denaturierten Proteinen. XI. Zusammenhang zwischen Dispersion der Rotation, Ionisation und Konfiguration.** (Arch. Biochem. Biophys., **74**, 70–83, 1958.)

Die optischen Drehwerte von Pepsin, Trypsin, α-, β-, γ-Chymotrypsinogen, Trypsininhibitor, Papain, Pankreasamylase, Taka-amylase, Lysozym, Ribonuklease, Phosvitin und einigen anderen Proteinen wurden untersucht. Die Dispersionskonstanten für die optische Drehung dieser Substanzen wurden spektralphotometrisch bestimmt. Dabei fand man für Pepsin, Pankreasamylase und Sojabohnen-Trypsininhibitor niedrige Werte der Konstanten. Ferner wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Drehung für verschiedene Proteine verfolgt. Die p_H-Abhängigkeit der optischen Drehung wurde am Beispiele von Mercaptalbumin, Lysozym, Pepsin, Ribonuklease und Phosvitin geprüft. Es zeigte sich, daß die Drehung der Lösungen von Pepsin und Phosvitin sich im p_H-Bereich zwischen 4 und 9 stark ändert, während die Drehwerte der übrigen Proteine im gleichen Intervall nur wenig beeinflußt wurden. Viskositätsmessungen ließen erkennen, daß die Änderungen in der Laevorotation von Pepsin und Phosvitin im erwähnten p_H-Gebiet durch Änderungen der Molekelstruktur bedingt sind. Es wurde auch festgestellt, daß die Grenzviskosität der Lösungen von nativem Pepsin ($\sim/p_H = 5{,}2$), Pankreasamylase und Trypsininhibitor niedrig ist, in diesen Fällen also keine Denaturierung der Proteine vorliegen kann. Dieser Befund fand eine Stütze durch die Prüfung der enzymatischen Aktivität jener Substanzen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hamaguchi, K. (Dept. of Biol., Fac. of Sci., Osaka Univ., Kita-ku, Osaka, Japan). **Untersuchung der Denaturierung von Lysozym. III. Vergleichsuntersuchung der Denaturierung an der Oberfläche und in Lösungen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 123–129, 1958.)

Zusammenstellung der vom Autor bisher publizierten Ergebnisse über Oberflächen-, Wärme- und Harnstoffdenaturierung von Lysocym mit dem Ziele der Aufklärung des Zusammenhanges zwischen dem Denaturierungsverlauf an der Oberfläche und innerhalb der Lösungen. Demnach hängen die Eigenschaften von monomolekularen Schichten dieses Enzyms nicht allein von der Temperatur des Substrates ab, sondern sind auch vom Zustand der Molekeln in den darunterliegenden Lösungen bestimmt. Der Bildungsmechanismus für die Proteinmonoschicht wurde durch Untersuchung der Denaturierung in Lösung aufgeklärt. Da Lysozym eine ziemlich hohe Anzahl von Disulfidbrücken in der Molekel enthält, wurde deren Rolle bei der Denaturierung an der Grenzfläche, wie auch innerhalb der Lösungen speziell geprüft. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Mathieson, A. R. u. *M. R. Porter* (Univ. Col., Ibadon, Nigeria u. British Nylon Spinners Ltd. Pontypool, Mon. England). **Der Einfluß von Harnstoff auf Strömungsdoppelbrechung und Viskosität von Natrium-Desoxyribonukleinsäure.** (J. Chem. Soc. **1958**, 1298–1300.)

Der Einfluß von Harnstoff in Gegenwart von 0.2-mol. NaCl auf Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von Desoxyribonukleinsäurelösungen wurde bei 25° untersucht, ebenso Messungen an den Lösungen nach Entfernung des Harnstoffes durch Dialyse durchgeführt. Es zeigte sich, daß eine 1,0-mol. Harnstofflösung im Verlaufe von 22 Stunden keine Auswirkungen auf das Verhalten der Nukleinsäure zeigt. Dagegen erfährt der Orientierungswinkel während 2 bis 48 Stunden bei einer Harnstoffkonzentration von 5,0 mol. eine geringe, aber deutliche Änderung. Der in 5-mol. Lösungen feststellbare Anstieg der Rotationsdiffusionskonstanten, sowie die Abnahme der Viskositätszahl deuten an, daß die DNS-Molekeln entweder abgebaut oder – was wahrscheinlicher ist – ihre Starrheit verloren haben, verbunden mit einer Verringerung ihrer Asymmetrie. Manche der die Ketten zusammenhaltenden Wasserstoffbindungen lassen sich in 5-mol. Lösung ausschalten, was zu einem partiellen Zusammenfall des Moleküls trotz der Ladungsreduzierung durch die aus dem NaCl stammenden Gegenionen führt, welche die intramolekularen Wasserstoffbrücken durch Reduktion der Abstoßung der geladenen Aminogruppen stabilisiert. 1-mol. Harnstofflösung ist dazu nicht in der Lage. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Vratsanos, S., M. Bier u. *F. F. Nord* (Dept. of Organ. Chem. and Enzymol., Fordham Univ., New York, N.Y., USA). **Acetylierung von Trypsin in organischen Lösungsmitteln.** (Nature **181**, 414 bis 415, 1958.)

Wird Trypsin in Formamid oder Dimethylsulfoxyd aufgelöst, so verliert es dabei sofort etwa 50% seiner enzymatischen Aktivität, wenn man einen Vergleich zu den Verhältnissen in wäßriger Lösung bei Verwendung von harnstoffdenaturiertem Hämoglobin oder Benzoylarginin-äthylester als Substraten zieht. Bei längerer Einwirkung in den beiden Lösungsmitteln ist jedoch keine weitere

Aktivitätsabnahme mehr zu beobachten. Behandlung des Lösungsmittels mit einem Kationenaustauscher bewirkt jedoch, daß die Trypsinaktivität zu 85% erhalten bleibt. Setzt man den Lösungsmitteln jedoch geringe Mengen an Essig- oder Zitronensäure, Acetyltryptophan und dem Hydrochlorid von Benzoylargininäthylester zu, so führt dies zu einer Stabilisierung des Enzyms. Die Acetylierung von Trypsin in den beiden Lösungsmitteln ist von einem Aktivitätsverlust begleitet, der der Menge des verwendeten Anhydrids proportional ist. Das Ausmaß der Substitution der Amino- und Hydroxylgruppen in Trypsin beträgt bei der Acetylierung mit einer solchen Anhydridmenge, die der Gesamtzahl der Hydroxylgruppen im Enzym entspricht, 95 bzw. 7,5% in den beiden Lösungsmitteln, was ziemlich identisch mit den in wäßrigen Lösungen beobachtbaren Verhältnissen ist. Der Substitutionsgrad vermag somit für sich allein nicht den Aktivitätsverlust zu erklären. Die Inaktivierung ist irreversibel und die Aktivität läßt sich nicht durch milde hydrolytische Behandlung zurückgewinnen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lüderitz, O., O. Westphal, E. Eichenberger u. *E. Neter* (Dr. Wander-Forschungsinstitute, Freiburg-Zähringen und Bern, Schweiz). **Über die Komplexbildung von bakteriellen Lipopolysacchariden mit Proteinen und Lipoiden.** (Biochem. Z. **330**, 21 bis 33, 1958.)

Lipopolysaccharide (Endotoxine, 0-Antigene) gram-negativer Bakterien bilden nach Alkalieinwirkung in wäßriger Lösung Komplexe mit Proteinen und Lipoiden. In den Komplexen treffen gewöhnlich auf einen Gewichtsteil Lipopolysaccharid 10 bis 15 Teile Protein (Casein, Serumalbumin und γ-Globulin) und mehr als 100 Teile Cholesterin. Die lipoidfreien bakteriellen Polysaccharide bilden keine derartigen Komplexe. Für die Komplexbildung sind Wirkgruppen im Lipoidanteil (Lipoid A) der Lipopolysaccharide verantwortlich. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ram, J. S. u. *P. H. Maurer* (Dept. of Pathol. Univ. of Pittsburgh School of Med., Pittsburgh 13, Pa., USA). **Modifiziertes Rinderserumalbumin. IV. Charakterisierung und immunochemische Untersuchung des O-acetylierten Derivates.** (Arch. Biochem. Biophys. **74**, 119–130, 1958,)

Die Reaktion von Rinderserumalbumin (RSA) mit Essigsäureanhydrid in Trifluoressigsäure führte zu einem Produkt, in dem etwa 8 Tyrosinreste und 8 aliphatische Hydroxylgruppen verestert waren. Man fand dabei keine Hinweise auf Nebenreaktionen und irreversible Strukturänderungen. Die Reaktion des Derivates mit Serumalbuminantikörpern läßt vermuten, daß phenolische Gruppen in RSA nicht für die Wechselwirkung zwischen diesem Protein und seinem Antikörper notwendig sein können. Eine Untersuchung der für das O-Acetylderivat erzeugten Antikörper zeigte, daß die Estergruppe für die Synthese des Antikörpers keine wesentliche Rolle gespielt haben kann. Mit zunehmender Dauer der Immunisierung nahm die Spezifität des Antikörpers deutlich zu. Die Schwierigkeiten bei der Auswertung immunochemischer Untersuchungen an chemisch modifizierten Proteinen und die Bedeutung der beschriebenen Ergebnisse für die Klärung des Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Proteinantigenen und ihren Antikörpern werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nanninga, L. B. (National Inst. of Health, Bethesda, Md., USA). **Die Bindung von Magnesium-, Calcium- und Chlorionen an schweres und leichtes Meromyosin.** (Arch. Biochem. Biophys. **70**, 346 bis 366, 1957.)

Die Bindung von Magnesium-, Calcium- und Chlorionen an schweres und leichtes Meromyosin wird mit Hilfe einer Ausfäll- und einer Dialysiermethode bestimmt. (Die beiden Meromyosine sind tryptische Spaltprodukte des Myosins.) Magnesium- und Calciumionen werden unterhalb von p_H 4 nicht gebunden, Von diesem Wert an nimmt dann das Bindungsvermögen mit steigendem p_H und auch steigender Ionenstärke zu. Dies gilt für beide Meromyosine. Für das Bindungsvermögen von Chlorionen wurde eine Associationskonstante von etwa 100 berechnet. Die Bindung der Chlorionen nimmt mit fallendem p_H stark zu. Der Nullwert liegt bei p_H 6 für das schwere Meromyosin und bei p_H 5 für das leichte Meromyosin. Das stärkste Ionenbindungsvermögen haben Proteinkomplexe aus Myosin bzw. Meromyosin mit Casein oder Pepsin. Eine erste orientierende Untersuchung über das Kaliumionen-Bindungsvermögen ergab, daß bei p_H 7,5 das gebundene Kaliumion das Myosin bei einer freien Kaliumchloridkonzentration von 5×10^{-2} Mol neutralisiert. Dies erklärt die leichte Ausfällbarkeit unter den genannten Bedingungen. *W. Stamm* (Basel)

Caro, W. (Berlin N 4, Bunsenstraße 1). **Das Verhalten von Hämoglobin und seinen Derivaten in organischen Lösungsmitteln. 1. Mitteilung: Herstellung von Lösungen von Rinder-Methämoglobin in Äthanol-Wasser-Gemischen und einige Beobachtungen über die Reaktion des Methämoglobins in diesen Lösungen.** (Z. phys. Chem. **208**, 12–32, 1957.)

Beschreibung der Bedingungen zur Herstellung klarer stabiler Lösungen von Rinder-Methämoglobin (und Oxyhämoglobin) in Äthanol/Wasser-Gemischen, sowie anderen organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen. Eine Reaktion des Methämoglobins in Alkohol/Wasser-Gemischen wurde beobachtet, die ein Verschwinden des Methämoglobinspektrums zur Folge hat. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der 4. Potenz der Alkoholkonzentration ungefähr proportional, die Aktivierungsenergie der Reaktion hat die Größenordnung $1 \cdot 10^4$ cal/Mol. Beim Verdünnen mit Wasser ist die Reaktion reversibel. Dieses Verhalten wird nicht als Folge von Denaturierung gedeutet, sondern vielmehr die Bildung einer Verbindung oder eines Zustandes des Methämoglobinmoleküls vermutet, der unmittelbar in Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration nach beiden Seiten reversibel verschiebbar ist. Die Arbeit enthält außerdem einige Angaben über das Verhalten von Oxyhämoglobin in Alkohol-Wasser-Gemischen bei tiefen Temperaturen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blout, E. R. u. *R. H. Karlson* (The Children's Cancer Res. Foundation, Boston 15, Mass., USA). **Poly-β-Benzyl-Asparaginate: Optische Drehung und Drehsinn der Helix.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1259–1260, 1958.)

Poly-β-benzyl-L-Asparaginat und Poly-β-benzyl-D-asparaginat wurden synthetisiert, und die Dispersionen ihrer optischen Drehwerte wurden in Chloroform- und Dichloressigsäurelösungen bestimmt (zwischen 365 und 578 mμ). In Dichloressigsäure zeigten beide Polypeptide nahezu iden-

tische [α]-Werte wie die entsprechenden Polyglutaminate, und es ergibt sich der Faktor b_0, in der Gleichung von *Hoffitt* u. *Yang* (Proc. Natl. Acad. Sci. **42**, 596, 1956) zu 0. Da dieser ein Maß für den Helixgehalt bildet, liegen in diesem Falle also willkürliche Konfigurationen vor. In Chloroform findet man anomale Dispersionsdiagramme für die Helixkonfigurationen, und es ergibt sich positives b_0 für das L-Polyasparaginat, dagegen negatives b_0 für die *D*-Form. Hier liegen die Verhältnisse aber umgekehrt wie bei den entsprechenden optischen Isomeren des Poly-benzyl-glutaminates. Als Erklärung hierfür wird eine mögliche Abhängigkeit der b_0-Werte von der Art der Seitenkette diskutiert, ferner, daß die beiden Analogen jeweils entgegengesetzten Schraubengang zeigen. Eine Änderung im Windungssinn der Helix kann durch sterische Effekte der großen Benzylestergruppe bedingt sein, die näher am Peptidmantel in der L-Polyasparaginsäure als bei der L-Polyglutaminsäure liegt. Diese unerwarteten Ergebnisse zeigen, daß man neben der Untersuchung der optischen Drehung von Polypeptiden auch die Bedeutung ihrer optischen Daten am Vergleich mit ähnlichen Daten von Proteinen zu prüfen hat. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Allison, A. C. u. *E. Cecil* (Dept. of Biochem., Univ. of Oxford, England). **Die Thiolgruppen im normalen Hämoglobin von Erwachsenen.** (Biochem. J. **69**, 27–34, 1958.)

Wegen Diskrepanzen zwischen den experimentellen Ergebnissen der einzelnen Autoren wurde der Thiolgehalt des normalen Hämoglobins von Erwachsenen erneut untersucht. Dazu wurden natives und denaturiertes Protein amperometrisch mit $HgCl_2$ und $C_6H_5 \cdot Hg \cdot OH$ titriert. Natives Carboxyhämoglobin bindet demnach 2,2 Hg^{2+}-Ionen und 2,2 Molekeln von $C_6H_5 \cdot Hg \cdot OH$. Es wird angenommen, daß Bildung der folgenden beiden Mercaptide erfolgt: Protein · S · HgCl und Protein · S · Hg · C_6H_5. Denaturiertes Carboxyhämoglobin bindet 3 Hg^{2+}-Ionen und 6 Molekeln $C_6H_5 \cdot Hg \cdot OH$ je Molekel. In diesem Falle entstehen wahrscheinlich die Mercaptide $(Protein \cdot S)_2 Hg$ und Protein · S · Hg · C_6H_5. Die Gesamtzahl der Thiolgruppen je Molekel Carboxyhämoglobin ist somit 6. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Skertchly, A. R. B. (Textile Phys. Res. Lab., Univ. of Leeds, England). **α-β-Transformation in Keratin.** (Nature **181**. 639–640, 1958.)

Die α-β-Transformation in Wollkeratin wurde bei 50° in Wasser als Streckmedium quantitativ verfolgt. Aus den Ergebnissen wird auf die Existenz eines Zwischenzustandes geschlossen, der mit beiden Modifikationen des Proteins im Gleichgewicht steht. Weiter scheint die α-Phase, die etwa 60% der Faser normalerweise ausmacht, mit einer weniger dehnbaren γ-Phase kombiniert zu sein, die sich nur durch Spaltung von Disulfidbrücken strecken läßt. Die so vorausgesagte Dehnbarkeit der α-Phase (0,88) stimmt mit den Meßwerten (1,27) leidlich überein. Bei einer Dehnung x ist der β-Anteil gegeben durch: $\beta = 1{,}225\,x + 0{,}0816$. Wasserstoffbrücken treten in der β-Form zunächst nicht auf, doch setzt ihre Bildung nach einer gewissen Relaxationszeit ein. Bei Dehnungen über 60%muß normalerweise eine ziemlich hohe Energieschranke überwunden werden, die der Deformierung der γ-Phase zugeschrieben wird. Auch die Beobachtungen über Superkontraktionen lassen sich mit dem gegebenen Phasenmodell in Einklang bringen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Nemetschek, T. (Inst. f. Elektronenmikroskopie, Düsseldorf). **Zur Morphologie von Kollagen: Querstruktur, Elementarfibrillen und Anordnung im Zellverband.** (Z. Naturforsch. **13 b**, 225–234, 1958.)

Die Beeinflussung des Bildes von hochunterteilter Querstreifung durch Phasenkontrast wird diskutiert. Die relativen Intensitätsunterschiede der Einzelstreifen, die unabhängig von der Vorbehandlung der Fibrillen auftreten, sind möglicherweise durch gestörte seitliche Ausrichtung infolge relativer Längsverschiebung benachbarter Elementarfibrillen verursacht. Die Einwirkung von starken Oxydationsmitteln (z. B. $KMnO_4$) auf Kollagen führt zu Fibrillen, die das Bild einer unterteilten Querstreifung aufweisen. Nach kombinierter Einwirkung von Wärme und verdünnter Säure lassen Kollagenfibrillen eine Längsaufteilung in Elementarfibrillen erkennen. Letztere sind bereits Träger einer Querstruktur und nur aus 2 bis 3 parallel angeordneten Polypeptidketten aufgebaut. Sie ergeben nach Lateralanordnung zu Bündeln die quergestreiften Fibrillen. Ein Modell für das Strukturbild kollagener Fibrillen wurde entworfen. Fibrillen aus embryonalem, jugendlichem und ausgewachsenem Organismus lassen nur unterschiedliche Durchmesser, nicht aber eine verschiedene Feinstruktur erkennen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Boettcher, E. W., P. Kistler u. *H. Nitschmann* (Theodor-Kocher-Inst. d. Univ. u. Zentral-Lab. des Bluttransfusionsdienstes des Schweizer Roten Kreuzes, Bern, Schweiz). **Methode zur Isolierung des β_1-metallbindenden Globulins aus menschlichem Blutplasma.** (Nature **181**, 490–491, 1958.)

Unter Verwendung von Rivanol (2-Äthoxy-6,9-Diaminacridinlactat) läßt sich ein elektrophoretisch nahezu reines Präparat des metallbindenden Globulins aus *Cohn*-Fraktion IV-4 gewinnen. Durch Rivanol werden bei $p_H = 7{,}3$ fast sämtliche Proteine, außer β- und γ-Globulin, gefällt. Letzteres erhält man dann aus der überstehenden Lösung nach Adsorption des Rivanols in gewohnter Weise (durch 25% Alkoholkonzentration), während das β-Globulin erst bei einer Alkoholkonzentration von 40% ausfällt. Auf diese Weise konnte man aus 100 Gramm Plasma etwa 2 Gramm β-Globulin gewinnen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Perlin, A. S. (Natl. Res. Council of Canada, Prairic Regional Lab., Saskatoon, Skasatchewan, Canada). **Radiochemischer Beweis für die Heterogenität in Weizenstärke.** (Can. J. Chem. **36**, 810 bis 813, 1958.)

Mit C^{14} markierte Weizenstärke wurde nach einem neuen Extraktionsverfahren fraktioniert, wobei man Amylase, Amylopektin und eine stark verzweigte kleine Fraktion erhielt, die als „Amylopektin C" bezeichnet wurde. Man fand deutliche Differenzen in der spezifischen Aktivität bei den einzelnen Fraktionen. Die Subfraktionierung von Amylopektin führte ebenfalls zu Produkten mit variierender spezifischer Aktivität. Die Befunde sind als radiochemischer Beweis für die Heterogenität der Weizenstärke zu betrachten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gross, J. (Dept. of Med., Harvard Med. School at the Massachusetts General Hosp., Boston, Mass. USA). **Zeiteinfluß auf die reversible Assoziation zwischen großen Molekülen: das Collagen-System.** (Nature **181**. 556, 1958.)

Bericht über ein Beispiel zeitabhängiger Löslichkeitsänderungen von in relativ homogenen Collagenlösungen gebildeten Fibrillen. Es wurde gelegentlich eine Wiederauflösung von Collagengelen bei Abkühlung beobachtet, und man konnte nunmehr klären, daß einen wesentlichen Faktor dafür, ob ein Gel sich beim Abkühlen wieder löst oder nicht, die Zeit seiner Aufbewahrung bei der höheren Temperatur bildet. Für das untersuchte System ist der Eintritt einer Wechselwirkung mit nicht collagenartigen Komponenten oder Enzymen wahrscheinlich. Man vermutet, daß der mit der Zeit zunehmende Grad der Irreversibilität durch *Brown*sche Bewegung verursacht sein kann, da diese den assoziierten Molekeln das Auffinden ihrer stabilsten und sterisch vorteilhaftesten Lage ermöglicht, wodurch die Ausbildung von mehr zwischenmolekularen Bindungen erfolgt. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung wird geschlossen, daß zunehmende Assoziationszeiten zwischen biologischen Hochpolymeren, wenigstens in manchen Fällen, die die Alterungserscheinungen an Struktur und Funktion des Organismus bedingenden Faktoren sein können. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hofmann, T. (Hannah Dairy Res. Inst., Kirkhill, Ayr., England). **Inhomogenität des α-Caseins aus Ziegenmilch.** (Nature **181**, 633–634, 1958.)

Durch Zonenelektrophorese auf Filtrierpapier ließ sich zeigen, daß die α-Komponente von frisch isoliertem Casein aus Ziegenmilch aus wenigstens zwei elektrophoretisch unterscheidbaren Fraktionen besteht, die in der Reihenfolge sinkender Beweglichkeit im elektrischen Felde als α_1- und α_2-Casein bezeichnet werden. Die verwendeten Caseinpräparate hatten die gleichen N- und P-Gehalte wie α-Casein aus Kuhmilch. Wurden diese jedoch mit Alkohol und Äther getrocknet, so war nur noch eine einzige α-Fraktion festzustellen. Man nimmt an, daß bei der Trocknung Denaturierung unter Aggregation der beiden Komponenten eintrat. Die Mengenanteile der α- und β-Komponente sind in Caseinen von Ziegen- und Kuhmilch verschieden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Foster, J. F. u. *K. Aoki* (Dept. of Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Das Isomerisationsgleichgewicht von Rinderserumalbumin bei Gegenwart von Harnstoff.** (J. Amer. chem. Soc. **80**, 1117–1123, 1958.)

Das elektrophoretische Verhalten von Rinderserumalbumin wurde in 2 mol. Harnstofflösung im p_H-Bereich 3,9 bis 7,3 (Ionenstärke 0,02 an Chlorid) verfolgt. Unterhalb $p_H = 4{,}0$ und oberhalb $p_H = 7{,}0$ erhielt man nur eine Fraktion; zwischen beiden p_H-Werten traten jedoch zwei Fraktionen auf, deren gegenseitiger Anteil mit der Acidität variierte. Man nimmt an, daß es sich im letzteren Falle um die N- und F-Form handelt. Es zeigte sich, daß das p_H-Gebiet des Überganges von N zu F durch Harnstoff nach oben verschoben wird, während die p_H-Abhängigkeit weniger deutlich auftritt. Zwischen $p_H = 4{,}0$ und 5,0 ist das Gleichgewicht etwa 2. Ordnung für die Wasserstoffionen, zwischen $p_H = 5{,}0$ und 6,7 dagegen p_H-unabhängig, während zwischen $p_H = 6{,}7$ und 7,0 wieder 2. Ordnung auftritt. Auch in Acetatgegenwart wurden die Verhältnisse untersucht, wobei dieses in der Ionenstärke 0,02 vorlag; die Ionenstärken für Chlorid variierten von 0,01 bis 0,1, auch $\mu = 0{,}02$ wurde angewandt, während die Harnstoffkonzentrationen 1-, 3- und 4-molar waren. Gegenüber Harnstoff ist das Gleichgewicht etwa 3. Ordnung und nur bei niedrigen Chloridkonzentrationen von der Chloridmenge abhängig. Die Ergebnisse zeigen, daß zusätzlich zu seinem Einfluß auf das N-F-Gleichgewicht Harnstoff die Affinität von F, dagegen nicht die von N zu den Chloridionen vermindert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ogston, A. G. u. *T. F. Sherman* (Dept. of Biochem., Univ. of Oxford, England). **Elektrophoretische Abtrennung von Protein aus Hyaluronsäure.** (Nature **181**, 482–483, 1958.)

Durch Verwendung von *Millipore*-Membranen in einer Elektrodialyseapparatur bei 5 bis 6 mA/cm² Stromdichte gelang nur teilweise die Abtrennung des Restproteins aus Hyaluronsäure in Phosphatpufferlösungen von $p_H = 7{,}0$. Solche Membranen können Hyaluronsäure aus Gelenkschmiere zurückhalten, selbst bei Anwendung von beträchtlichem Druck, während die in Betracht kommenden Proteine (Albumin und γ-Globulin) die Poren noch passieren konnten. Bei den Testversuchen erreichte man innerhalb 12 Stunden bei 37 mA die Entfernung des Proteins bis auf etwa 30% Restgehalt aus Gelenkschmieren-Hyaluronsäure, doch dann war keine weitere Reduzierung auf diesem Wege mehr möglich. Auch die Viskosität, ebenso die nicht-*Newton*sche Änderung der Viskosität mit dem Geschwindigkeitsgradienten blieben dann unverändert. Demnach scheint ein stabiler Komplex zwischen Hyaluronsäure und dem zugehörigen Protein zu bestehen. Die von *Roseman* u. Mitarb. (Ann. Rheum. Dis. **15**, 67, 1956) berichtete elektrophoretische Proteinabtrennung ist wahrscheinlich auf Oxydation oder p_H-Änderung zurückzuführen, die durch Elektrodenprodukte verursacht sein können. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Butler, J. A. V. u. *K. V. Shooter* (Chester Beatly Res. Inst., Inst. of Cancer Res., The Royal Hosp., London S.W. 3, England). **Die physikalische Heterogenität der Desoxyribonukleinsäuren.** (Z. phys. Chem. N. F. **15**, 6–13, 1958.)

Die Stabilität des Sedimentationsgleichgewichtes wurde an sehr verdünnten Lösungen der kugelförmigen Partikel des Gelberüben-Mosaikvirus geprüft. Weiter wurde die Heterogenität von Desoxyribonukleinsäure (DNS) der T 2-Bakteriophage von E. coli untersucht und eine Gegenüberstellung der Ergebnisse mit solchen vorgenommen, die früher bereits an DNS-Präparaten der verschiedensten Herkunft erzielt worden waren. Dabei war festzustellen, daß die Heterogenität der DNS aus den untersuchten Mikroorganismen in fast allen Fällen geringer war als bei solchen, die aus Säugetieren isoliert wurden

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Zahn, H. u. *J. Meienhofer* (Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg und Deutsches Wollforsch. Inst. a. d. T. H. Aachen). **Reaktionen von 1,5-Difluor-2,4-dinitrobenzol mit Insulin. 1. Mitt. Synthese von Modellverbindungen.** (Makromol. Chemie **26**, 126 bis 152, 1958.)

Die Umsetzung von Glycin, DL-Phenylalanin, L-Tyrosin und DL-Lysin mit Difluordinitrobenzol ergab auf dem Wege über die Ester die monofunktionellen, bifunktionellen und gemischt bifunktionellen Aminosäurederivate. Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte geschah durch Elementaranalyse, Papierchromatographie und Debyeogramm. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Zahn, H. u. *J. Meienhofer* (Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg u. Deutsches Wollforsch. Inst. a. d. T. H. Aachen). **Reaktionen von 1,5-Difluor-2,4-dinitrobenzol mit Insulin. 2. Mitt. Versuche mit Insulin.** (Makromol. Chemie **26**, 153–166, 1958.)

Die in der ersten Mitteilung beschriebenen Reaktionen wurden auf das Insulin übertragen. Dabei mußten die Bedingungen für einen weitgehend intramolekularen Umsatz, d. h. Reaktionen von FFDNB mit nur *einem* Proteinmolekül, zur Vermeidung von intermolekularer Vernetzung, ermittelt werden. Mit Hilfe der Modellsubstanzen konnten die Reaktionsprodukte papierchromatographisch identifiziert werden. Die Untersuchungsergebnisse zeigen auf einem neuen Wege, daß das Insulinmolekül ein Molekulargewicht von etwa 5700 besitzt. Die Aggregation der Zweikettenmoleküle erfolgt wahrscheinlich so, daß sich zwei Insulinmolekeln mit den Aminoenden auf einer Seite achsenparallel aneinander lagern.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Champagne, V., V. Luzzati u. *A. Nicolaieff* (Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, Rue Boussingault, Straßburg, Frankreich). **Größe und Gestalt von Rinderserumalbumin als Funktion des p_H-Wertes, bestimmt durch Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen.** (J. Am. Chem. Soc. **80**, 1002–1003, 1958.)

Mit Hilfe der Methode der Kleinwinkelstreuung wurde das Volumen und das Verhältnis Oberfläche/Volumen der Partikel bestimmt. Um zwischenmolekulare Wechselwirkungen zu eliminieren, wurde gegen die Konzentration $c = 0$ extrapoliert. Im untersuchten p_H-Gebiet (5,5–3,5) erwiesen sich die experimentellen Parameter als Funktionen des p_H-Wertes. Erniedrigung des p_H-Wertes von 5,1 auf 3,6 hatte eine Volum*verringerung* von 30% zur Folge. Unter gleichen Bedingungen nimmt das „hydrodynamische Volumen" (aus Viskositäts-, Diffusions- und Sedimentationsexperimenten) mit abnehmendem p_H-Wert zu. Für diese scheinbare Diskrepanz wird eine qualitative Erklärung gegeben. Eine quantitative Behandlung soll später veröffentlicht werden.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Belitzer, W. A., E. L. Khodorova* u. *A. A. Sereyskaya* (Inst. Biochimii Akad. Nauk Ukrainskoj SSR, Kiev, Rußland). **Über die Isolierung von Pepsinogen. (Ukrainskij Biochim. Žurnal **30**, 179 bis 186, 1958.)

Beschreibung einer Modifikation der *Herriot*schen Methode zur Isolierung von Pepsinogen. Neu ist hierbei im wesentlichen, daß die Pepsinogen-Adsorption durch $Cu(OH)_2$-Gel fortfällt; letzteres wird jetzt nur noch zur Entfernung der Mucine und anderer Verunreinigungen eingesetzt. Die Entfernung der an das $Cu(OH)_2$-behandelte Gel gebundenen Cu^{2+}-Ionen läßt sich durch Dinatriumäthylendiamintetraacetatlösung erreichen.

So gewonnenes Pepsinogen ist aus 70 bis 100%igem Alkohol schnell umzukristallisieren. Bei hohen Alkoholkonzentrationen scheidet sich Pepsinogen in Form dünner spröder Plättchen ab. Es ist elektrophoretisch homogen; als Beweglichkeiten konnten $3{,}3 \times 10^{-3}$ (in Phosphatpuffer von $p_H = 6{,}9$, $\mu = 0{,}2$) bzw. $3{,}6 \times 10^{-3}$ $cm^2 \cdot sec^{-1} \cdot Volt^{-1}$ gemessen werden. Bestimmungen der Sedimentations- und Diffusionskonstante lassen sein M.G. zu 40000 ± 1000 vermuten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blombäck, B.* u. *I. Yamashina* (Chem. Dept. II, Karolinska Inst., Stockholm, Schweden). **Die N-terminalen Aminosäuren in Fibrinogen und Fibrin. (Arkiv för Kemi **12**, 299–319, 1958.)

Bei einer N-Endgruppenbestimmung in Fibrinogen und Fibrin aus 7 verschiedenen Quellen fand man 0,4 bis 0,6 Mole N-terminales Fibrin pro 10^5 g Protein. Stets fand sich eine zweite N-terminale Aminosäure (Glutaminsäure, Glutamin, Threonin oder Alanin) in Fibrinogen, die je nach der Tierart, aus der das betreffende Protein isoliert worden war, verschieden war. In manchen Fällen trat noch Glykokoll als dritte N-Endgruppe auf. In Fibrin fand man Glycylreste anstelle der zusätzlichen Komponenten, was auf eine Abspaltung verschiedener Peptide in den einzelnen Arten hindeutet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bro, P.* u. *J. M. Sturtevant* (Sterling Chem. Lab. of Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Der Wärmeinhalt von Rinderserumalbumin in saurer Lösung. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1789 bis 1793, 1958.)

Wenn der p_H-Wert einer Lösung von Rinderserumalbumin den Wert 4 unterschreitet, finden 3 kalorimetrisch bestimmbare Reaktionen statt. Als erstes tritt eine augenblickliche Wärmeentwicklung auf, die der Bindung von Protonen durch COO^--Gruppen zuzuschreiben ist. Danach erfolgt eine endotherme Reaktion (1500 bis 3400 cal/Mol Alb.) Wenn das Protein eine Fettsäure als Verunreinigung enthält, verliert das Produkt der 2. Reaktion diese Verunreinigung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Alle 3 Reaktionen sind umkehrbar. Es scheint nicht möglich zu sein, die endotherme Reaktion, die nach der 1. Ordnung mit einer Halbwertzeit von etwa 2 Minuten verläuft, einer der bisher beschriebenen Veränderungen, die das Protein bei niedrigem p_H erfährt, zuzuordnen. Der Übergang von der Form mit geringerem zu der mit größerem Wärmeinhalt findet innerhalb eines Bereiches von weniger als einer p_H-Einheit statt.

R. Duden (Frankfurt a. M.)

Bull, H. B.* (Dept. of Biochem., State Univ. of Iowa, Iowa City, Ia., USA). **Die effektiven elektrophoretischen Radien von adsorbierten Protein-Molekülen. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1901 bis 1904, 1958.)

Die elektrophoretischen Beweglichkeiten von Rinderserumalbumin und von Eieralbumin, die an pulverisiertes Pyrexglas adsorbiert waren, wurden in Abhängigkeit von der Ionenstärke und der an das Protein gebundenen H-Ionen gemessen. Die Abhängigkeit der elektrophoretischen Beweglichkeit von der Bindung von H-Ionen wurde über einen weiten Ionenstärkebereich ermittelt. Aus einer Untersuchung der Beweglichkeitsinkremente als Funktion der Ionenstärke wird geschlossen, daß die effektiven elektrophoretischen Radien der adsorbierten Proteinmoleküle viel größer sind als die Radien der gelösten Proteinmoleküle.

R. Duden (Frankfurt a. M.)

Chalopin, H.* (C.N.R.S. Lab. de Biologie physico-chimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris 5*e*, Frankreich). **Einige physikalische Eigenschaften des durch Natriumsalizylat denaturierten Methämoglobins des Menschen. (Bull. Soc. Chim. Biol. **40**, 417 bis 422, 1958.)

Im Kontakt mit einer Natriumsalizylatlösung verändert sich die Struktur des menschlichen

Hämoglobins derart, daß es zwar in Salizylatlösung löslich bleibt, jedoch in Wasser ausfällt. Sein Verhalten gegenüber dem Salizylatmedium ermöglicht die Entstehung von Coacervaten. Das Eiweiß paßt („adaptiert") sich an die Lösung des Denaturans an, sowie an deren Konzentration. Die Löslichkeitsbedingungen der denaturierten Methämoglobinlösung sind durch die Konzentration des denaturierten Mediums bedingt, innerhalb dessen das Protein Strukturänderungen erfuhr.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Deutsch, H. F.* u. *J. F. Morton* (Dept. of Physiol. Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Makroglobuline des menschlichen Serums und Dissoziationseinheiten. I. Physikalisch-chemische Eigenschaften. (J. Biol. Chem. **231**, 1107–1118, 1958.)

Eine Reihe von Makroglobulinen aus dem Serum des Menschen wurde auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften hin geprüft. Sie besitzen zwar alle ähnliche molekulare Zusammensetzung, doch differieren sie stark in ihrem elektrophoretischen Verhalten. Durch Behandlung mit Sulfhydrylverbindungen lassen sie sich in Komponenten mit Molekulargewichten von etwa 160000 aufspalten. Diese Spaltprodukte besitzen ein stärkeres Bindungsvermögen für Basen als das native Protein. Die p_H-Werte der dafür verantwortlichen Gruppen lassen auf die Beteiligung von Histidinresten schließen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Dickman, S. R.* u. *B. Ring* (Dept. of Biol. Chem., Univ. of Utah, Coll. of Med., Salt Lake City, Utah, USA). **Einfluß der Ionenstärke auf Ribonukleinsäurestruktur und Rinonukleaseaktivität. (J. Biol. Chem. **213**, 741–750, 1958.)

Die Phosphodiesteraseaktivität von kristalliner Ribonuklease aus Rinderpankreas wird bei $p_H = 5{,}0$ durch einen Überschuß an Ribonukleinsäure inhibiert. Diese Inhibierung läßt sich abschwächen oder verhindern, wenn die Ionenstärke des Mediums zunimmt. Steigt letztere von 0,1 auf 0,6, so läuft damit ein starker Anstieg der Phosphodiesteraseaktivität der Ribonuklease parallel, doch senkt eine höhere Ionenstärke auch die Adsorption von Ribonukleinsäure bei 300 mμ bei $p_H = 5{,}0$. Dieser spektralanalytisch meßbare Effekt ist reversibel. Man schließt daraus, daß man bei der spektralphotometrischen Verfolgung eine nichthydrolytische Änderung der Ribonukleinsäurestruktur fixiert. Diese geht der meßbaren Hydrolyse der Phosphodiester-Bindungen voraus, die nach einem kurzen Zeitintervall einsetzt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Doremus, R. H.* u. *P. Johnson* (Dept. of Colloid Sci., Cambridge Univ., Cambridge, England). **Untersuchung der Wechselwirkung kleiner Ionen mit Proteinen an Hand des elektrischen Leitvermögens und der Überführung. (J. Phys. Chem. **62**, 203–210, 1958.)

Die Wechselwirkung von Natrium-, Calcium- und Phosphationen mit Rinderserumalbumin wurde durch Messung des elektrischen Leitvermögens und der Überführung untersucht. Aus den Ergebnissen wurden außerdem die Proteinionenladung, die Ionenbeweglichkeit und die Überführungszahl berechnet. Es zeigte sich im Gegensatz zu früheren Mitteilungen, daß Natriumionen in basischer Lösung merklich gebunden werden. Die Menge der gebundenen Calciumionen ist größer als bei Natrium und erreicht einen Grenzwert mit steigender Calciumkonzentration. Die Bindung der Natriumionen, nicht die der Calciumionen, erscheint als von überwiegend elektrostatischer Natur. Die Messung des elektrischen Leitvermögens in Verbindung mit Elektrophorese-Experimenten an Lösungen von Salz und isoionischem Albumin gaben Aufschluß über die Bindung. Annehmbare Werte für die Bindung von Chlorid und Nitrat an nahezu isoionisches Albumin wurden gefunden. Ferner wurden Anzeichen für eine beträchtliche Calciumbindung unter isoionischen Bedingungen beobachtet. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Foltmann, B.* (Chr. Hansen's Laboratory Ltd., Köbenhavn, Dänemark). **Über die Reinigung von Prorennin mit einer Bemerkung über die Umkristallisation von Rennin. (Acta Chem. Scand. **12**, 343–346, 1958.)

Prorennin wurde aus getrockneten Kälbermägen unter Verwendung einer 2%igen $NaHCO_3$-Lösung extrahiert. Nach Klärung mit $Al_2(SO_4)_3$, Neutralisation mit Na_2HPO_4 und Fällung mit NaCl erhielt man ein gereinigtes Präparat. Stickstoffbestimmungen und Papierelektrophorese zeigten, daß wenigstens 50% des Proteins aus Prorennin bestanden. Papierelektrophorese mit kristallinem Rennin wurde zum Vergleich durchgeführt, und es ergab sich, daß der isoelektrische Punkt von Prorennin etwa um 0,3 p_H-Einheiten über dem von Rennin liegt. Kristallisation und Umkristallisation von Rennin werden beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gladner, J. A.* u. *J. E. Folk* (Natl. Inst. of Dental Res. u. Natl. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Natl. Insts. of Health, Public Health Serv., US. Dept. of Health, Educ., and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Carboxypeptidase B. II. Wirkungsweise gegenüber Proteinsubstraten und Anwendung zur Carboxyl-Endgruppenbestimmung. (J. Biol. Chem. **231**, 393–401, 1958.)

Unter Verwendung von Proteinsubstraten wurde die Spezifität eines neuen proteolytischen Enzyms, der Carboxypeptidase B, untersucht. Dieses vermag Lysin und Arginin, jedoch nicht Histidin, in C-Endstellung aus Polypeptidketten abzuspalten. Es läßt sich deshalb zur Bestimmung von C-terminalen Lysyl- und Arginylresten in Proteinen und Polypeptiden einsetzen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kashiwagi, M.* (Mitsuwa Chemical Lab., Marumiya Co. Ltd., Terajima-machi, Sumida-ku, Tokyo, Japan). **Einige Bemerkungen über die Ausbreitung monomolekularer Proteinschichten. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 176–180,1958.)

Die Ausbreitung monomolekularer Schichten von Ovalbumin auf 20%iger Ammoniumsulfatlösung von $p_H = 4{,}8$ (isoelektrischer Punkt des Proteins) gelingt bereits innerhalb 5 Minuten, und der Film läßt sich dann auch nicht durch verschieden starke Kompressionen mehr zerstören; dagegen tritt auf verdünnter Salzsäure ein teilweiser Zusammenfall des Filmes ein. Bei Hämoglobin auf Ammoniumsulfatlösungen dauert es ziemlich lange, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, was sehr für physikalische oder chemische Strukturänderungen spricht. Man vermutet, daß der Druckanstieg nach einer anfänglich zu beobachtenden Abnahme auf Dissoziation des Moleküls und/oder Chemosorption von Sauerstoff und Kohlendioxyd

aus der Luft zurückzuführen ist. Das Verhalten der Ovalbuminfilme auf verdünnte Salzsäure läßt sich durch die Annahme einer langsamen Lösung nichtentfalteter Proteinmolekeln aus dem Film heraus in das Substrat deuten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kauzmann, W.* (Carlsberg Lab., Kopenhagen, Dänemark). **Volumenänderungen bei Ovalbumin und Rinderserumalbumin bei Einwirkung von Säure. (Biochim. Biophys. Acta **28**, 87–91, 1958.)

Dilatometrische Messungen an Ovalbumin und Rinderserumalbumin unter Zusatz steigender Konzentrationen von HCl zeigen, daß bei Ovalbumin ein linearer Zusammenhang zwischen der Volumenzunahme und der Zahl der gebundenen Protonen besteht, wobei ein Wert von etwa 11 ml pro 100 g Protein für jedes gebundene Proton gefunden wird. Bei Serumalbumin werden nur bei p_H-Werten über 4 dieselben Ergebnisse beobachtet, darunter besteht ein nichtlinearer Zusammenhang mit geringerer Volumenzunahme. Der Einfluß von zugesetzter KCl-Lösung wird untersucht. Die Resultate der Messungen lassen eine Hypothese von *Yang* und *Doty* über die Proteinstruktur zweifelhaft erscheinen.

Gerd Rümmler (Frankfurt a. M.)

Kinnear, A. M. G.* u. *W. E. F. Naismith* (Imperial Chem. Industries, Ltd., Fibres Div., Harrogate, Yorks., England). **Die Verzweigungswirkung von Formaldehyd auf die Proteine der Erdnuß: Eine physikalisch-chemische Untersuchung. (J. Appl. Chem. **8**, 286–290, 1958.)

Die Vernetzungswirkung von Formaldehyd auf die Arachin- und Conarachin II-Fraktionen des Erdnußproteins wurde im p_H-Bereich zwischen 6 und 11 mittels der Ultrazentrifuge untersucht. Liegen geeignete sterische Bedingungen vor, so verläuft die Verzweigung des Conarachin II unter Bildung von Di-, Tri- und Tetrameren des nativen Moleküls, wobei optimaler Effekt bei $p_H = 8$ eintritt. Im Falle des Arachins ergibt sich ein Hinweis auf die Bildung der Formaldehydverzweigungen durch den Einfluß von Formaldehydbehandlung auf Dissoziations- und Denaturierungsreaktionen des Proteins. Die Art der für die Bildung von Formaldehydverzweigungen verantwortlichen funktionellen Gruppen wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kreutz, W.* u. *O. Kratky* (Inst. f. phys. Chem. d. Univ. Graz, Österreich). **Gestaltsbestimmung des Hämoglobins mittels der Röntgen-Kleinwinkelstreuung. (Monatsh. Chem. **89**, 169–172, 1958.)

Mittels der Zählrohrregistrierung gelang bei der Kleinwinkelstreuung von Kohlenoxyd-Hämoglobinlösungen die einwandfreie Feststellung eines Nebenmaximums der Streukurve, nach dem die beiden Hohlzylinderstrukturen ($r_1 = 25$ Å, $r_2 = 15$ Å, $h = 64$ Å, $M = 65500$; $r_1' = 27$ Å, $r_2' = 15$ Å, $h' = 54$ Å, $M' = 69000$) als die Grenzformen des Variationsbereiches der möglichen Gestalten für das Hämoglobin angesehen werden dürfen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mostafa, M. A. K.* (Dept. of Nat. Philosophy, The Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow, Schottland, England). **Abbau von Additionspolymeren durch Ultraschall. IV. Der Einfluß der Intensität des Ultraschalls. (J. Polymer. Sci. **28**, 519 bis 536, 1958.)

Der Einfluß der Intensität des Ultraschalls auf die Geschwindigkeitskonstante der Abbaureaktion und den Grenzwert der Kettenlänge wurde in einer Polystyrolprobe in Benzol verfolgt. Die Ergebnisse werden nunmehr in Bezug auf eine frühere vom Verfasser entwickelte Theorie über den Abbau von Additionspolymeren durch Ultraschall diskutiert. Dabei zeigt es sich, daß sich die experimentellen Resultate bei Annahme konstanter Ultraschallfrequenz theoretisch erklären lassen, wenn man voraussetzt, daß der Abbau durch Reibungs- und Stoßkräfte verursacht wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

van Os, G. A. J.* u. *W. Möller* (Lab. of Phys. Chem., Univ. of Nijmwegen, Niederlande). **Dissoziation und elektrische Leitfähigkeit der Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumsalze von Hämoglobin. (Recueil **77**, 297–305, 1958.)

Leitfähigkeitsmessungen bei p_H 7,8 an ungepufferten, 2,5–4%igen Lösungen von Rinder- und menschlichem Hämoglobin zeigen, daß zwischen der Konzentration zugesetzter Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumionen und der Leitfähigkeit ein linearer Zusammenhang besteht. Hieraus wird geschlossen, daß die genannten Metallionen nicht von Hämoglobin gebunden werden.

Gerd Rümmler (Frankfurt a. M.)

Lacko, L.* u. *J. Malek* (Inst. f. Hämatologie u. Bluttransfusion, Prag, Tschechoclowakei). **Über Dextran. 4. Die Wirkung von Phosphaten auf die Löslichkeit der Dextrane von verschiedenem Molekulargewicht in wäßrig alkoholischer Lösung. (Chem. listy **51**, 349, 1957; Coll. Czechosl. Chem. Comm. **23**, 361–366, 1958.)

Die Wirkung des Molekulargewichtes des Dextrans auf seine Löslichkeit in wäßrig alkoholischer Lösung verschiedener Ionenstärke wurde untersucht und dabei bewiesen, daß die Isolierung der Fraktionen aus der polydispersen Lösung des Dextrans mit Hilfe von Phosphaten, möglich ist. Die Wirksamkeit dieses Fällungsmittels wird mit derjenigen von Aceton, Äthanol und Methanol verglichen. Die neue Isolierungsart für Dextranfraktionen erlaubt bei der Produktion von Dextran eine wesentliche Einsparung des Fällungsvolumens.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Monche, J.* (Inst. espagnol de Physiol. et Biochim. Agrégation de Chim. Enzymologique á Barcelone. Consul Supérieur de la Recherche Scient., Barcelona, Spanien). **Methode zur Erforschung der aktiven Gruppen in Proteinen und analytische Anwendungen. (Bull. Soc. Chim. Biol. **40**, 449–467, 1958.)

Mittels einer Kupplungsreaktion mit α-Anthrachinon-diazoniumchlorid wurde u. a. das Verhalten einiger Proteine (Ovalbumin, Serumalbumin) sowie eines enzymatischen Hydrolysates von Casein untersucht, wobei man die entsprechenden Aktivitäten der nativen und der durch Erhitzen oder Formolbehandlung denaturierten Produkte verglich. Unter den angewandten Versuchsbedingungen wirkten die Natriumsalze der Zitronensäure, Oxalsäure und des Fluorwasserstoffs als Inhibitoren der thermischen Denaturierung, was auf eine Stabilisierung der Gestalt der kolloiden Partikel zurückzuführen ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pantlitschko, M. u. *E. Grundig* (Inst. f. med. Chem. a. d. Univ. Wien, Österreich). **Über die Aminosäurenzusammensetzung von trypsinresistenten Phosphopeptonen aus α-Casein.** (Monatsh. Chem. 89, 274–284, 1958.)

Beschreibung der Darstellung des Barium-Salzes eines Phosphopeptons aus reinem α-Casein durch tryptische Verdauung. Dieses besitzt ein Molekulargewicht von 3376 und besteht aus insgesamt 20 Aminosäuren, an die 4 Phosphorsäuren esterartig gebunden sind. Wahrscheinlich liegen letztere in analogen Bindungsarten vor und sind außerdem 2 Molekel Acetylglucosamin im Pepton gebunden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rejnek, J. u. *F. Skvařil* (Inst. f. Hämatologie u. Bluttransfusion, Prag, Tschecholsowakei). **Untersuchung der Einwirkung von Metallen auf Plasmaeiweißstoffe. II. Anwendung der Kombination von Zn^{2+}- und Al^{3+}-Ionen für die Isolierung von γ-Globulin aus Fraktion II und III und menschlichem Plasma.** (Chem. listy 51, 1190, 1957; Coll. Czechsl. Chem. Comm. 23, 773–774, 1958.)

Durch Kombination von Aluminium- mit Zinkionen gelang die Isolierung von γ-Globulin aus den *Cohn*-Fraktionen II + III des menschlichen Plasmas mit einer elektrophoretischen Reinheit von 93 bis 97% und einer Ausbeute von 7,2 g γ-Globulin auf 1 l Plasma. Hierbei bestanden die eiweißartigen Verunreinigungen aus α-Globulinen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rossi-Fanelli, A., E. Antonini u. *A. Caputo* (Inst. Biol. Chem. Univers. Rom, „Regina Elena" Inst. f. Krebsforschg. Rom). **Reines natives Globin aus menschlichem Hämoglobin: Darstellung und einige physikochemische Eigenschaften.** (Biochim. Biophys. Acta 28, 221, 1958.)

Es wird die Darstellung von reinem nativen Globin beschrieben. Folgende Untersuchungen wurden durchgeführt: Elektrophorese (Beweglichkeit $u = 0{,}2 \cdot 10^{-5}$), Sedimentation (Sedimentationskoeffizient $S_{20} = 2{,}55 \cdot 10^{-13}$) und Diffusion (Diffusionskoeffizient $D_{20} = 5{,}49 \cdot 10^{-7}$). Aus diesen Daten und dem partiellen spez. Volumen $v = 0{,}75$ wird das Molekulargewicht zu $M = 42000$ und das Reibungsverhältnis zu $f/f_0 = 1{,}75$ bestimmt. Die Messungen zeigen, daß das Präparat einen hohen Grad von Homogenität und Reinheit besitzt.

Gerd Rümmler (Frankfurt a. M.)

Sedláček, B. (Phys. chem. Abt., Chem. Inst., Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., Prag, Tschechoslowakei). **Über die Interaktionen von Eiweißstoffen. 7. Verfolgung der Denaturierung menschlichen Serumalbumins mittels der Winkelextrapolationsmethode der Lichtstreuung.** (Chem. listy 50, 867, 1956; Coll. Czechosl. Chem. Comm. 23, 30 bis 49, 1958.)

Mittels des Winkelextrapolationsverfahrens der Lichtstreuung wurde lineare Teilchenaggregation bei Serumalbuminlösungen festgestellt, die bei 80° ausdenaturiert waren. Die Daten für Molekulargewicht, Größe und Aggregationsgrad der Teilchen werden am besten durch ein Stäbchenmodell für die Gestalt der Aggregate erfüllt. Es wurde beobachtet, daß nach der durch Wärme hervorgerufenen Aggregation nach längerem Stehen bei Raumtemperatur eine Verringerung von Aggregations- und Polydispersitätsgrad eintritt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tsen, C. C. u. *A. L. Tappel* (Dept. of Food Technol., Univ. of California, Davis, Cal., USA). **Sauerstofflabilität des Cysteins im Hämoglobin.** (Arch. Biochem. Biophys. 75, 243–250, 1958.)

Durch die vorliegende Untersuchung konnten die Beobachtungen anderer Autoren erweitert bzw. bestätigt werden, die die stärkere Labilität des Hämoglobins gegenüber Oxydation betreffen. Der starke Löslichkeitsverlust des oxydierten trockenen Hämoglobins läßt Denaturierung des Proteins vermuten. Zur Ermittlung des für die Oxydation verantwortlichen Bezirkes der Hämoglobinmolekel wurden Hämoglobin und die sauerstoffempfindlichen Aminosäuren in Gegenwart von Fe(III)-Chlorid in getrocknetem Zustande starker Sauerstoffeinwirkung ausgesetzt. Dabei erwiesen sich Cystein und Histidin als stark sauerstoffempfindlich. Die Zahl der freien Sulfhydrylgruppen in Hämoglobin ist nach dem Sauerstoffeingriff stark reduziert, weshalb der Haupteinfluß des Sauerstoffs sich durch Blockierung der Sulfhydrylgruppen ausschalten läßt. Im trockenen Zustande steigt die Oxydationsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur und je höher der p_H-Wert der Hämoglobinlösungen vor der Gefriertrocknung war.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tsiperovich, A. S. (Inst. Biochimii Akad. Nauk Ukrainskoj SSR, Kiev, Rußland). **Verfahren zur Gewinnung von Pepsinpräparaten.** (Ukrainskij Biochim. Žurnal 30, 167–178, 1958.)

Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Pepsin aus Schweinemagen wurde entwickelt, durch das Denaturierung des Proteins während seiner Isolierung vermieden wird. Hierbei wird die Autolyse der enzymhaltigen Gewebe bei Wasserausschluß durchgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vaněček, J., B. Meloun u. *F. Sorm* (Biochem. Dept., Chem. Inst., Czechoslovak Acad. of Sci., Prag, Tschechoslowakei). **Über Eiweißstoffe. 40. Vergleich der schwach basischen Peptide aus partiellen Hydrolysaten von Chymotrypsinogen und Trypsin.** (Chem. listy 51, 1367, 1957; Coll. Czechosl. Chem. Comm. 23, 514–523, 1958.)

Durch Kombination elektrophoretischer und chromatographischer Methoden wurde eine Anzahl von Peptiden, besonders solche, die Histidin enthielten, aus partiellen Hydrolysaten des Chymotrypsinogens und des Diisopropylphosphates des Trypsins isoliert. Aus dem Hydrolysat des Chymotrypsinogens konnten sämtliche 4 theoretisch möglichen Dipeptide des Histidins isoliert werden, von denen Alanylhistidin und Histidylcysteinsäure sich ebenfalls im Hydrolysat des Trypsins vorfanden. Ähnlichkeiten in der Konstitution dieser beiden Proteine werden diskutiert auf der Grundlage der Analyse von Histidinpeptiden und einigen anderen isolierten Peptiden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vodrážka, Z. u. *J. Sponar* (Inst. f. Hämatologie u. Bluttransfusion, Prag, Tschechoslowakei). **Die Photooxydation der Bluteiweißstoffe. 6. Ein Vergleich des Einflusses verschiedener Sensibilisatoren.** (Chem. listy 51, 1649, 1957; Coll. Czechosl. Chem. Comm. 23, 229–238, 1958.)

Die Wirksamkeit von Methylenblau, Eosin, Riboflavin und Protoporphyrin auf die Photooxydation des Serumalbumins wurde verglichen. Der Abbau von Histidin und Tyrosin im Albuminmolekül war bei sämtlichen dieser Sensibilisatoren

gleich. Die Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit zur Konzentration der OH′-Ionen läßt Basenkatalyse vermuten. Die Abweichung des Einflusses im Falle höherer Konzentration bei Methylenblau wird als Folge von Dimerisation des Farbstoffes gedeutet. Gemische von Methylenblau-Eosin und Methylenblau-Riboflavin waren schwächer wirksam, als der Summe der Strahlungsintensitäten, die durch beide Komponenten absorbiert werden, entsprechen würde. Im ersteren Falle trat dagegen Koagulation der Farbstoffe ein; im zweiten eine Redoxreaktion. Bei der Ergänzung der Extinktionsmessungen durch Messungen der Redoxpotentiale wurde unter Luftabschluß bei Methylenblau und Riboflavin eine direkte Redoxreaktion mit dem Eiweißkörper nachgewiesen, dagegen nicht bei Eosin und Porphyrin. Ein möglicher Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yon, J.* (Lab. de Biologie physicochimique de la Faculté des Sciences, Inst. de Biologie physicochimique, Paris, Frankreich). **Proteolyse des nativen β-Lactoglobulins durch Chymotrypsin. I. Kinetische und thermodynamische Untersuchung der Reaktion. (Bull. Soc. Chim. Biol. **40**, 45–58, 1958.)

Die kinetischen und thermodynamischen Konstanten der Proteolyse des nativen β-Lactoglobulins durch Chymotrypsin wurden untersucht. Diese wurden dabei mit den in einer Paralleluntersuchung ermittelten Werten für die durch Trypsin katalysierte gleiche Reaktion verglichen. Der bekannte Inhibierungseffekt von Borationen auf β-Lactoglobulin konnte hier erneut bestätigt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yon, J.* (Lab. de Biologie physicochim. de la Fac. des Sci., Inst. de Biologie physicochim., 13, rue Pierre-Curie, Paris (5e), Frankreich). **Proteolyse von β-Lactoglobulin durch Chymotrypsin. II. Kinetische und thermodynamische Untersuchung der Reaktion in Gegenwart von Ammonium, Vergleich mit anderen Proteolysen. (Bull. Soc. Chim. Biol. **40**, 379–396, 1958.)

Durch Gegenwart von Ammoniumionen wird die Hydrolyse von nativem β-Lactoglobulin durch Chymotrypsin inhibiert. Hierbei handelt es sich um eine Beeinflussung der Spaltung des intermediären Komplexes, ohne daß dabei die Assoziation von Enzym und Substrat gestört wurde. Die experimentellen Beobachtungen entsprachen denjenigen, die seitens des Autors bereits früher für die Hydrolyse des β-Lactoglobulins durch Trypsin gemacht wurden und die für die Hypothese einer Einwirkung von Ammonium auf das Substrat selbst sprechen. Die Einwirkung von Ammoniumionen auf Proteine wird allgemein diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Young, H. L.* und *N. Pace* (Dept. of Physiol. School of Med., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Einige physikalische und chemische Eigenschaften von kristalliner α-Glycerinphosphat-Dehydrase. (Arch. Biochem. Biophys. **75**, 125–141, 1958.)

α-Glycerinphosphat-Dehydrase kristallisiert in rechteckigen Platten und besitzt die folgenden Eigenschaften: $S_{20} = 6{,}5 \times 10^{-13}$ sec, $\overline{V} = 0{,}75\,cm^3/g$ und $f/f_0 = 1{,}4$. Als Molekulargewicht wurde 173000 gefunden. Das Enzym erwies sich als ziemlich thermolabil; es erreicht seine größte Stabilität bei $p_H = 5{,}7$. Bei $p_H = 7{,}0$ fand man folgende Näherungswerte für die *Michaelis*-Konstanten: für α-Glycerinphosphat: $1{,}1 \times 10^{-4}\,M$; für Dioxyacetonphosphat $4{,}6 \times 10^{-4}\,M$; für Diphosphopyridin-Nukleotid $3{,}8 \times 10^{-4}\,M$; Die Gleichgewichtskonstante für die Oxydation von α-Glycerinphosphat wurde zu $5{,}8 \times 10^{-12}$ ermittelt. Sämtliche untersuchten Eigenschaften zeigen, daß im p_H-Bereich zwischen 7 und 8 die Bildung von α-Glycerinphosphat begünstigt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Mandelkern, L., D. E. Roberts u. *A. F. Diorio* (Polymer Structure Section, Nat. Bur. of Stand., Washington 25, D. C., USA). **Reversible Kontraktionsprozesse in faserförmigen Makromolekülen.** (J. Am. Chem. Soc. **80**, 500, 1958.)

Es wird berichtet, daß durch geeignete Vernetzung (durch Co^{60}-γ-Bestrahlung) eines faserförmigen Polymeren (Polyäthylen) ein Material gewonnen wird, das sich ohne Anwendung äußerer Kräfte beim Schmelzen zusammenzieht und bei der Kristallisation wieder elongiert. Es wurden reversible Dimensionsänderungen zwischen 5 und 30% beobachtet. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Manson, J. A. u. *L. H. Cragg* (Dept. of Chem., Hamilton Coll., McMaster Univ., Hamilton, Ont., Canada). **Untersuchung von Pfropf-Copolymeren, I. Darstellung und Viskosität.** (Can. J. Chem. **36**, 858–868, 1958.)

Pfropfpolymere wurden durch Redoxpolymerisation von Polystyrol in Gegenwart von oxydiertem Polystyrol oder Styrolcopolymeren und 4-Vinylcyclohexen-1 hergestellt. In diesen war 18 die maximale Anzahl der Hydroperoxydgruppen pro tausend monomeren Einheiten in den oxydierten Polymeren. Den Beweis für den tatsächlichen Eintritt der Pfropfung erhielt man aus Messungen des Verschwindens der Monomeren, der Abnahme des Wasserstoffperoxydgehaltes des Gerüstpolymeren während der Reaktion und der Ultrarotabsorption durch die Polymeren vor und nach der Pfropfung. Obwohl die experimentellen Ergebnisse deutlich den Schluß auf Eintritt von Verzweigung zulassen, lagen die Werte für die *Huggins*sche Konstante K' (J. Amer. chem. Soc. **64**, 2716, 1942) für unfraktionierte und fraktionierte Pfropfpolymere nicht höher als für lineares Polystyrol ($0{,}39 < K' < 0{,}41$ in Butanon). Daraus schließt man, daß K' sich nicht meßbar bei Gegenwart eines Polymers von nur wenigen linearen Verzweigungen je Molekel ändert, trotzdem diese Konstante gegen büschelartige Vernetzung empfindlich ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kawaguchi, S. (Institute of Polytechnics, Osaka City University Osaka, Japan). **Untersuchungen über Nickeloxyd-Kieselgurkatalysatoren. 2. Teilnahme von physikalisch adsorbierten Molekülen an der Polymerisation von Propylen bei 0° C.** (J. Phys. Chem. **61**, 394–399, 1957.)

Die katalytische Polymerisation von Propylen über einer Anzahl von Nickeloxyd-Kieselgurkatalysatoren wird bei verschiedenen Anfangsdrucken von Propylen untersucht. Die sog. *Zeldovitch*gleichung beschreibt den Verlauf der Reaktion. Durch Extrapolation in integrierter Form auf Null werden Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion und Größe der Anfangsadsorption bestimmt, letztere ist zum Großteil physikalischer Natur. Die Ad-

sorptionsisotherme des Propylens gehorcht der BET-Gleichung. Trägt man Anfangsgeschwindigkeit gegen Anfangsadsorption auf, ergibt sich eine Gerade, die die Abszisse schneidet. Daraus folgt eine Anfangsgeschwindigkeit erster Ordnung, bezogen auf die wirksame adsorbierte Menge, $v_0 = k\,(v - v_0)$. Es wird gefolgert, daß die reagierenden Moleküle über eine an der Katalysatoroberfläche vorhandene Schicht an der Reaktion teilnehmen. *H. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

Vofsi, D. u. *A. Katchalski* (Israeli Ministry of Defense and The Weizman Institute of Science, Rehovot, Israel). **Kinetik der Polymerisation von Nitroäthylen. 2. Bestimmung der Molekulargewichte auf cryoskopischen Wege.** (J. polymer Sci. **26**, 127 bis 139, 1957.)

Nitroäthylen wird in Methyläthylketon mit Hilfe von Pyridin und substituierten Pyridinen als Katalysatoren bei 20 °C polymerisiert. Das Molekulargewicht einer Anzahl von Proben wird mit einer halbmikro-cryoskopischen Methode bestimmt. Als Lösungsmittel wird Bernsteinsäuredinitril mit einer cryoskopischen Konstanten von 20,3 ° C/Mol verwendet. Die Temperatur wird mit Thermistoren gemessen, die eine reproduzierbare Temperaturmessung auf $\sim$ 0,005 °C genau gestatten.

Das gefundene Molekulargewicht ist nur von der Anfangskonzentration des Monomeren abhängig. Diese Abhängigkeit wird mit einer Übertragung des Katalysators auf das Monomere erklärt. Durch spektroskopische Untersuchung des Polymeren wird die Annahme, daß Abbruch und Übertragung von der Bildung zyklischer Polymerstrukturen begleitet sind, unterstützt.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Marvel, C. S. u. *R. G. Woolford* (Noyes Chemical Laboratory, University of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Bleitetraäthyl als Initiator für Polymerisationsreaktionen.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 830 bis 831, 1958.)

Die Polymerisation von Acrylnitril wurde mit Bleitetraäthyl und Bleitetraäthyl/Titantetrachlorid als Katalysatoren ausgeführt. Der Doppelkatalysator erwies sich in einigen Fällen als wirksam, in denen Bleitetraäthyl versagte. Die Bestrahlung mit UV-Licht ist zur Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur notwendig.

Die Polymeren besitzen eine Viskosität zwischen 0,9 und 5,0. Das Polyacrylnitril besitzt im Gegensatz zu den mit normalen Zieglerkatalysatoren hergestellten Olefinpolymeren keinerlei kristalline Anteile. *H. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

Overberger, C. G. u. *F. W. Michelotti* (Department of Chemistry Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn N.Y., USA). **Herstellung von Polymeren und Copolymeren aus Vinylpyrimidinen und Triazinen.** (J. Am. Chem. Soc. **80**, 988–991, 1958.)

Die Darstellung eines neuen Monomeren, 4,6-diamino-2-vinyl-s-triazin, wird beschrieben. Die Homopolymerisation und die Copolymerisation dieses Monomeren mit Methylvinylketon, 2-N,N′-dimethylamino-4-vinylpyrimidin und 4-vinylpyridin mit radikalischen Initiatoren wird untersucht. Die Homopolymerisation und die Copolymerisation der drei letzten Monomeren mit Styrol wird ebenfalls beschrieben. Es werden für alle Copolymerisationen Reaktionsparameter r_1 und r_2 angegeben und die Werte mit den aus dem Q-e-Schema erhaltenen verglichen.

Die Einführung eines neuen Stickstoffatoms in den Ring erhöht den positiven Charakter der Doppelbindung bei Vinylpyrimidinen im Vergleich zu α-Vinylpyridinen und führt zu größerer Abwechslung der Monomereinheiten in der Kette. Die Resonanzstabilisierung des Vinylpyrimidinradikals ist größer als die des entsprechenden Vinylpyridinradikals.

Mehrere dieser Polymeren wurden auf ihre biologische Aktivität untersucht. Bei keinem der Produkte wurde eine außerordentliche Aktivität festgestellt. *H. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

Fitzgerald, E. R. (Dep. of Phys., The Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Pa., USA). **Mechanische Resonanzdispersion in kristallinen Polymeren bei Tonfrequenzen.** (J. Chem. Phys. **27**, 1180–1193, 1957.)

Messungen des komplexen reziproken Torsionsmoduls (complex shear compliance) an kristallinen Polymeren (Polytetrafluoräthylen, lineares Polyäthylen und Polyvinylstearat) bei eng benachbarten Tonfrequenzen führten zur Entdeckung multipler Frequenzdispersionen des Resonanztyps. – Der dynamische reziproke Torsionsmodul wird in der komplexen Form $J^* = J' - iJ''$ angesetzt, wobei der Realteil J' die Komponente der Schubverformung in Phase mit der Schubspannung, dividiert durch die Schubspannung, der Imaginärteil J'' die um 90° gegen die Schubspannung phasenverschobene Komponente der Schubverformung, dividiert durch die Schubspannung, darstellt. – Die Werte für den Imaginärteil zeigen scharfe Maxima im Bereich zwischen 100 und 5000 Hertz. Die Werte für den Realteil wachsen in der Richtung zunehmender Frequenz bis zu einem Maximum und gehen dann auf ein Minimum zurück, während ein schmaler, 50 bis 100 Hertz breiter Dispersionsbereich überschritten wird. Die Ergebnisse deuten auf einen Dispersionsmechanismus hin, der sich von dem sonst gewöhnlich bei Polymeren beobachteten Mechanismus der Relaxationsdispersion unterscheidet. Die Größe der Maxima des Imaginärteils und die Frequenzen, bei denen der Effekt auftritt, sind abhängig von der Vorgeschichte und dem Zustand der Proben und der Temperatur. Ähnliche Resultate bei polykristallinen Metallen (Blei, Indium, Aluminium) führen zu der Spekulation, daß spannungsinduzierte Bewegungen oder Verschiebungen oder andere Unvollkommenheiten der kristallinen Struktur diesen Dispersionstyp hervorbringen. Der Autor stellt fest, daß es noch keine zufriedenstellende Erklärung für diese Phänomene gibt.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Benghough, W. I. (Department of Technical Chemistry, Royal College of Science and Technology, Glasgow, Great Brit.). **Eine Methode zur Messung von Polymerisationswärmen. Teil 1. Die Polymerisationswärme von Vinylacetat.** (Trans. Far Soc. **54**, 54–59, 1958.)

Es wird eine Methode zur Messung von Polymerisationswärmen beschrieben. Die Reaktionswärme wird durch Vergleich der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung mit der dilatometrisch verfolgten Reaktionsgeschwindigkeit erhalten.

Wenn die Messung der Temperaturerhöhung auf die ersten 20 sec nach Beginn der Polymerisation beschränkt wird, ist es möglich, auf eine besondere

Wärmeisolation der Reaktionsgefäße zu verzichten und Abkühlungskorrekturen zu vermeiden, da während dieser kurzen Periode die Reaktion weitestgehend adiabatisch verläuft.

Für die Polymerisationswärme von Vinylacetat wird ein Wert von $\Delta H = 20{,}1 \pm 1{,}0$ kcal/Mol erhalten. *H. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

Head, W. F. jr. (Univ. of Florida, USA). **Grenzflächenaktive Epoxydpolymere von Steroidverbindungen.** (Diss. Abstr. **18**, 73, 1958; Publ.-Nr. 24.348, Dissertation: 1957, 110 S.).

Eine Reihe nichtionogener grenzflächenaktiver Substanzen wurde hergestellt, wobei Ursolinsäurederivate und Cholsäure als Auslöser für die Epoxydreaktion benutzt wurden. So gelang die Herstellung von Äthylenoxydpolymeren der Vitamine A und E, von Testosteron, Östradiol und Cortison, die sich in Wasser und Alkohol lösten. Die Äthylenoxyd- und Propylenoxyd-Polymeren der Ursolinsäure, ihrer Derivate und von Cholsäure wurden auf ihre Eignung als grenzflächenaktive Agenzien geprüft. Messung der Grenzflächenspannungen, Bestimmung des Emulsionsverhaltens und Benetzungsteste wurden bei Verwendung einer Reihe handelsüblicher Detergentien als Standards durchgeführt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Deeley, C. W. (Pennsylvania State Univ., USA). **Dynamisch-mechanische Eigenschaften von bestrahltem Polyäthylen und Nylon.** (Diss. Abstr. **18**, 259, 1958; Publ.-Nr. 25.079, Dissertation 1957, 78 S.)

Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften, wie innere Reibung und dynamischer Modul, wurden zur Untersuchung der molekularen Bewegungen in den Hochpolymeren Polyäthylen und Nylon 6-6 herangezogen. Dabei wurde jedes Polymer durch eine einzige funktionelle Darstellung der inneren Reibung gegen die Temperatur charakterisiert, die eines oder mehrere Maxima zeigt, welche das Einsetzen der Bewegung der verschiedenen Strukturelemente im langen Kettenmolekül ausdrücken. Zur Aufklärung des für die beobachteten Funktionen verantwortlichen Molekularmechanismus wurde die Struktur der Präparate durch Bestrahlung in Kernreaktoren fortschreitend verändert. Die Ergebnisse werden eingehend diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Tremblay, R., A. F. Sirianni u. *I. E. Puddington* (Div. of Appl. Chem., Natl. Res. Council, Ottawa, Canada). **Molekulargewicht von Polyäthylen und anderen hochmolekularen organischen Verbindungen.** (Canad. J. Chem. **36**, 725–730, 1958.)

Durch Verwendung eines empfindlichen Quecksilbermikromanometers wurde der Meßbereich für Dampfdruckerniedrigungen erweitert und das Verhalten einer Reihe von Polyäthylenproben im Molekulargewichtsbereich 2500 bis 24000 in Polyäthylenlösungen bei 75° untersucht. Bei einigen speziell geprüften Verbindungen erhielt man gute Übereinstimmung zwischen den durch Dampfdruckerniedrigung und auf einigen anderen Wegen bestimmten Zahlendurchschnittswerten des Molekulargewichtes. *E. Ühlein* (Frankfurt. a. M.)

Rich, A. (Section on Phys. Chem., Natl. Inst. of Mental Health, Bethesda, Md., USA). **Bildung von 2- und 3-strängigen Helixmolekeln durch Polyinosin- und Polyadenylsäure.** (Nature **181**, 521–525, 1958.)

Die Herstellung einer neuen Helixkonfiguration aus Polyadenyl- und Polyinosinsäure gelang, ebenso die eines dreisträngigen Komplexes aus zwei Molekeln Polyinosin- und einer Molekel Polyadenylsäure. Die Aufklärung der molekularen Konfiguration dieser Gebilde wurde röntgenographisch durchgeführt. Eine Diskussion der Bedeutung der Ergebnisse für die Strukturaufklärung der Ribonukleinsäure wird vorgenommen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sirianni, A. F., R. Tremblay u. *I. E. Puddington* (Div. of Appl. Chem., Natl. Res. Council, Ottawa, Canada). **Das Molekulargewicht von Polyvinylacetat.** (Can. J. Chem. **36**, 543–549, 1958.)

Die Partikelgewichte einer Reihe unfraktionierter Polyvinylacetate von geringem Polymerisationsgrad wurden über die Messung der Dampfdruckerniedrigung ihrer Lösungen bestimmt. Die Werte lagen zwischen 5000 und 40000. Während die meisten der Analysen bei 55° in Benzollösungen ausgeführt wurden, kamen auch andere Lösungsmittel zum Einsatz, weiter wurde die Temperatur variiert. Bei einer Probe aus fraktionierter Substanz erhielt man anomale Ergebnisse.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Langhammer, G. u. *H. Förster* (Phys.-chem. Inst. d. Univ. Leipzig). **Einige Messungen zur Thermodiffusion an Polyvinylacetat in Lösung – Entmischungskoeffizienten des Polyvinylacetats.** (Z. phys. Chem., N. F. **15**, 212–222, 1958.)

Polyvinylacetat wurde in verschiedenen Lösungsmitteln in Trennrohranordnungen nach *Clusius-Dickel*, bzw. *Korsching-Wirtz*, untersucht. Vorläufige Meßergebnisse werden mitgeteilt:

1. über die Abhängigkeit des Trennverhältnisses von den Versuchsparametern bei unfraktioniertem MOWILITH,

2. über den Einfluß des Verzweigungsgrades auf das Thermodiffusionsverhalten.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gold, D. H. u. *H. P. Gregor* (Dept. of Chem., Polytechn. Inst. of Brooklyn, Brooklyn, N. Y., USA). **Potentiometrisches, konduktometrisches und viskosimetrisches Verhalten von mit verschiedenen Säuren neutralisiertem Poly-N-Vinylimidazol.** (Z. phys. Chem., N. F. **15**, 93–102, 1958.)

Das potentiometrische, konduktometrische und viskosimetrische Verhalten von Poly-N-Vinylimidazol, das in unterschiedlicher Stärke bei Gegenwart einer Reihe von verschiedenen Salzen neutralisiert wurde, zeigte spezifische Bindungesffekte, zunehmend in der Reihenfolge: p-Toluolsulfonat < Chlorid < Trichloracetat < Jodat < Bromid = Nitrat < Perchlorat < Jodid < Sulfat. Die Polybase erwies sich als so schwach (mittlere Dissoziationskonstante = 9,84), daß oberhalb 60-%iger Neutralisation der größte Teil der zugefügten Säure nicht mit der polymeren Substanz kombinierte. Aus diesen Meßdaten sowie aus Leitwert und Viskosität wurde die effektive Kettenladung berechnet, wobei man in beiden Fällen eine Zunahme der Assoziation mit vorgeschrittener Neutralisation fand, etwa so, daß für die völlig neutralisierte Base der Ladungsgrad ca. 50% betrug.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fendler, H. G. u. *H. A. Stuart* (Inst. f. phys. Chem. der Univ. Mainz). **Zur Molekulargewichtsbestimmung an Polyamiden durch Lichtstreu-**

ungsmessungen. (Makromol. Chemie **25**, 159–175, 1958.)

Durch geeignete Zusätze ist es möglich, an Lösungen von Perlon in Ameisensäure mit Hilfe von Lichtstreuungsmessungen Molekulargewichtsbestimmungen durchzuführen. Zum Vergleich dienten Viskositätsmessungen. Es zeigte sich in den Lichtstreuungsversuchen, daß zentrifugierte Perlonlösungen größere Assoziationskomplexe enthalten, die aber bei höheren Temperaturen verschwinden und sich erst bei Zimmertemperatur wieder bilden. Sie lassen sich durch Filtrieren entfernen. Der in konzentrierten Säuren auftretende Polyelektrolyteffekt ließ sich bei beiden Untersuchungsmethoden durch Salzzusatz unterdrücken, wodurch die Molekulargewichtsbestimmung ermöglicht wurde. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Michajlov, N. B. und *S. G. Zelikman* (All-Unions-wissenschaftl. Forschungsinst. f. Kunstfasern in Mytiši). **Aufbau und Eigenschaften von C-Ketten-Polymeren in verdünnter Lösung. 3. Mischungen von Polyvinylchlorid und Polyacrylnitril.** (Kolloidnyj Žurnal **19**, 465/71, 1957.)

Osmotischer Druck und Viskosität von verdünnten PVC/PAN-Lösungen, welche die Hochpolymeren in verschiedenen molekularen Mischungsverhältnissen enthielten, wurden im Temperaturbereich von 20–60° untersucht. Beim Vergleich der erhaltenen Werte mit den entsprechenden Daten für die Copolymeren der gleichen chemischen Zusammensetzung und für die reinen Polymeren zeigte es sich, daß die Additivitätsregel für osmotischen Druck und Viskosität im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich nicht erfüllt ist. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten: Die Viskosität von PVC/PAN-Mischlösungen ist höher als die Viskosität von vergleichbaren Lösungen des Copolymeren. Ebenso ist der Temperaturkoeffizient der Viskosität bei den Mischlösungen größer.

Für das Molekulargewicht wurde bei den Mischlösungen fast der doppelte Wert erhalten. Dieser sinkt jedoch mit zunehmender Temperatur plötzlich stark ab. Der große Unterschied im Verhalten von Lösungen der Copolymeren einerseits und von Mischlösungen andererseits wird auf die innermolekulare Wechselwirkung zwischen den CN- und Cl-Gruppen im Falle der Copolymeren bzw. auf die Bildung von stabilen Molekülassoziaten aus den beiden Einzelpolymeren im Falle der Mischlösungen zurückgeführt.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Patrick, C. R. (Chem. Dept., Univ. of Birmingham, England). **Thermische Stabilität von Polytetrafluoräthylen.** (Nature **181**, 698, 1958.)

Polytetrafluoräthylen besitzt eine ungewöhnlich hohe thermische Stabilität im Vergleich zu anderen Additionspolymeren. Aus der Bildungswärme von Tetrafluoräthylen (— 152 kcal/Mol) und seiner polymeren Form (— 199 kcal/Moleinheit Tetrafluoräthylen) ergibt sich die Polymerisationswärme zu — 47 kcal/Mol. Die Polymerisationsentropie wurde zu — 45 Entropieeinheiten/Mol berechnet für den Fall, daß die monomere Substanz unter einem Druck von 1 Atm. steht. Die entsprechenden Werte für Äthylen liegen wesentlich niedriger, was die relativ hohe thermische Stabilität von Tetrafluoräthylen zu erklären vermag. Die Übertragung dieser Schlußfolgerung auf Olefine mit der $=CF_2$-Gruppe ist nicht ohne weiteres möglich. In der Praxis sind diese nämlich weniger stabil, als nach thermodynamischen Überlegungen zu vermuten wäre, da sie sich schneller in andere Produkte zersetzen (so tritt beispielsweise bei Polytrifluoräthylen HF als erstes Zersetzungsprodukt auf) und ihre Stabilität deshalb meist nicht die zu erwartende Mittelstellung zwischen der der Polymerisationsprodukte von reinen Olefinen und derjenigen von Tetrafluoräthylen einnimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Amaya, K. u. *R. Fujishiro* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Kobe Univ., Higashinada-ku, Kobe, Japan). **Verdünnungswärmen von Polystyrollösungen. II.** (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 19–22, 1958.)

Für die Systeme Polystyrol-Benzol und Polystyrol-Cyclohexan wurden die Verdünnungswärmen bestimmt und die Wechselwirkungsparameter ermittelt. Gleichzeitig wurde die Mischungswärme für das als monomere Einheit für Polystyrol betrachtete Äthylbenzol mit den gleichen Lösungsmitteln gemessen. Dabei fand man, daß die Wechselwirkung in den polymeren Lösungen in gleicher Richtung verläuft wie in den Lösungen der entsprechenden monomeren Einheiten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kawagushi, S. (Inst. of Polytechnics, Osaka City Univ., Minami-ogi-machi, Kitaku, Osaka, Japan). **Untersuchung von Nickeloxyd-Kieselgur-Katalysatoren. IV. Temperatureinfluß auf die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation und anfänglich adsorbierte Menge bei Propylen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 31–34, 1958.)

Die katalytische Polymerisation von Propylen an einem Nickeloxyd-Kieselgur-Katalysator wurde bei konstantem Volumen bei den Temperaturen 0, 20, 80, 100, 110,6 und 140° untersucht. Der Verlauf der Druck-Zeit-Kurve wurde unter Verwendung der Gleichung von *Zeldowitsch* analysiert. Das Geschwindigkeitsgesetz $R_0 = k\,(v - v_0)$ bei Beginn der Reaktion erfüllt die Daten bei 0 und 20°, jedoch wird die zu diesem Zeitpunkt adsorbiert wirkungslose Menge v_0 bei höheren Temperaturen Null, weshalb dann ein Übergang zu einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung erfolgt: $R_0 = kv$. Die zwischen 0 und 20°, ferner bei höheren Temperaturen, ermittelten Aktivierungsenergien betragen 8,7 bzw. 0,86 kcal/Mol. Die isothermischen Adsorptionswärmen bei Reaktionsbeginn betragen entsprechend 7–8 bzw. 1,9 kcal/Mol. Als Elementarprozeß betrachtet man die langsame Chemosorption von Propylen aus der *van der Waals*-Schicht in denaturierten Bezirken des Katalysators. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Lengyel, B., A. Prékopa, P. Révész u. *F. Török* (Eötvos Lorand Univ., Inst. f. allgem. u. anorg. Chem., Budapest, Ungarn). **Über Kinetik und Gleichgewicht der Äquilibrierungsreaktion von linearen Methylpolysiloxanen. II.** (Z. phys. Chem. **208**, 33–41, 1957.)

Es wird gezeigt, daß die früher (Z. phys. Chem. 206, 161, 1956) für die Molverteilung von linearen Methylpolysiloxanen im Verlaufe der Äquilibrierungsreaktion abgeleitete Gleichung für den Fall beliebiger, bifunktioneller D-Einheiten enthaltender Ausgangsstoffe verallgemeinert werden kann. Die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit den durch allgemeine Lösung der Geschwindigkeitsgleichung erhaltenen Werten ist befriedigend.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McGowan, J. C. u. *B. M. Ford* (Imperial Chemical Industries Ltd., Winnington, Northwich, Cheshire, England). **Polymerisationen von Äthylen in Gegenwart von Titantetrachlorid und bestimmten Metallalkylen.** (J. chem. Soc. **1958**, 1149–1152).

Äthylen wurde bei 30° durch Verwendung von Katalysatoren polymerisiert, die aus $TiCl_4$ mit einem Überschuß an Butyl-lithium oder Dibutylzink bestanden. Die Polymerisationsgeschwindigkeiten waren dabei den Quadraten der Äthylendrucke proportional: im allgemeinen waren sie weiter proportional der Menge an $TiCl_4$ und unabhängig von Menge oder Art des Metallalkyls. Wurden jedoch kleine $TiCl_4$-Mengen verwendet, so wurde anscheinend durch einen großen Überschuß an Dibutyl-zink eine Verzögerung der Polymerisation erreicht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Saha, N. G., U. S. Nandi u. *S. R. Palit* (Indian Assoc. for the Cultivation of Sci., Calcutta-32, Indien). **Temperatureinfluß auf die Auslöserfunktion von Azonitrilen bei der Styrolpolymerisation.** (J. chem. Soc. **1958**, 12–16.)

Die kinetischen Konstanten der Polymerisationsreaktion von Styrol wurden im Temperaturbereich zwischen 30 und 117° bestimmt. Man fand dabei eine Proportionalität der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Wurzel aus der Konzentration des jeweils als Auslöser verwendeten Azonitrils. Die entsprechenden Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren stimmen ziemlich gut mit den in der Literatur bis jetzt verzeichneten Werten überein. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Geiseler, G. (Organ. Abt. der Leuna-Werke, Leuna, Kr. Merseburg). **Zum viskosen Fließen flüssiger Polymerisate des Äthylens.** (Z. phys. Chem. **208**, 64–77, 1957.)

Bericht über die Abhängigkeit technischer Äthylenpolymerisate (SS-Öl) von Temperatur und Molekulargewicht. Der Mechanismus des viskosen Fließens wird vom Standpunkt der *Eyring*schen Theorie unter Verwendung der aufgeführten Meßergebnisse diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Saha, N. G., U. S. Nandi u. *S. R. Palit* (Indian Assoc. for the Cultivation of Sci., Calcutta-32, Indien). **Azonitrile als Polymerisationsauslöser für Methylmethacrylat.** (J. chem. Soc. **1958**, 7–12.)

Die Polymerisation von Methylmethacrylat im homogenen Zustand, bzw. in Toluol oder Äthylacetat gelöst, läßt sich mit 6 verschiedenen Azonitrilen bei 60° auslösen. Die Reaktionsanordnung ist hinsichtlich der Konzentration des Auslösers 0,5, der der monomeren Substanz 1,1 (in Toluol), bzw. 1,0 (in Äthylacetat). Die Auslösungsgeschwindigkeit ist bei sämtlichen verwendeten Azonitrilen etwa gleich, ausgenommen im Falle des Azocyclohexan-1,1′-dicarbonitrils, wo sie etwas geringer ist. Die „Kettenübergangskoeffizienten" wurden für die monomere Substanz, den jeweiligen Auslöser und die Lösungsmittel bestimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wood, L. A.* (Natl. Bur. of Standards, Washington 25, D. C., USA.) **Temperaturen für den Übergang in den Glaszustand bei Copolymeren. (J. Polymer Sci. **28**, 319–330, 1958.)

Die *Gordon-Taylor*sche Gleichung für die sog. Glasumwandlungstemperatur (J. Appl. Chem. **2**, 493, 1952), die diese Größe in Beziehung setzt zu den entsprechenden Werten für die Homopolymeren, wurde an zehn Systemen von Copolymeren, darunter Butadien-Styrol-Copolymeren, nachgeprüft. Hierbei ergab sich zwar richtiger Verlauf der Funktionen, doch war hier das konstante Glied $k = A_2/A_1$ in den meisten Fällen wesentlich kleiner, als dem Verhältnis der Differenzen der Volumen-Temperaturkoeffizienten der Homopolymeren zwischen dem Gummi- und dem Glaszustand entsprochen hätte, wie es von der *Gordon-Taylor*-Gleichung gefordert wird. Die Glasumwandlungstemperatur läßt sich für ein Butadien-Styrol-Copolymer, das durch Emulsionspolymerisation bei 50° gewonnen war, aus dem Gewichtsanteil c_2 des gebundenen Styrol berechnen (in °C) zu:

$$\Theta = (-85 + 135\, c_2)/(1 - 0{,}5\, c_2).$$

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fox, T. G., B. S. Garett, W. E. Goode, S. Gratsch J. F. Kincaid, A. Spell u. *J. D. Stroupe* (Research Laboratories, Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pa., USA). **Kristalline Polymere von Methylmethacrylat.** (J. Am. Chem. Soc. **80**, 1768–1769, 1958.)

Drei verschiedene kristalline Polymere von Methylmethacrylat werden kurz beschrieben. Die teils isotaktischen, teils syndiotaktischen Produkte werden mit anionischen Katalysatoren – wie Fluorenyllithium – in teils polaren, teils nichtpolaren Lösungsmitteln in homogenem Medium bei tiefen Temperaturen hergestellt. Eines der Polymeren kann – im Gegensatz zu den bisher bekannten *Natta*schen Produkten – sogar mit radikalischem Katalysator erhalten werden. Die Kristallinität der Polymeren wird röntgenographisch geprüft. Eingehende Untersuchungen sind im Gange.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Henrici-Olivé, G. S. Olivé u. *G. V. Schulz* (Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz). **Initiatorwirkung von Polystyrol bei der Styrolpolymerisation.** (Makromol. Chemie **26**, 269–271, 1958.)

Bei der Polymerisation von Styrol in Anwesenheit von niederpolymerem Polystyrol (α-Polymeres) wurde eine reproduzierbare Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet. Die Erhöhung ist unabhängig von der Vorbehandlung des niederpolymeren Styrols, sofern es nur radikalisch hergestellt ist. Die Wirkung ist aber um so größer, je niedriger der Polymerisationsgrad des α-Polymeren ist. Es wird daraus geschlossen, daß die beschleunigende Gruppe bei radikalischem Kettenabbruch des α-Polymeren entsteht.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Collins, R. L. (Phillips Petroleum Company, Bartlesville Okla., USA). **Rekristallisation von abgeschrecktem Polyäthylen.** (J. Polymer. Sci. **27**, 75 bis 82, 1958.)

Der Einfluß von Zeit und Temperatur auf die Rekristallisation von abgeschrecktem Polyäthylen (Handelsmarke der Phillips Petroleum Co.) wurde untersucht. Durch Abschrecken dünner Filme in Eiswasser wird der kristalline Anteil bei Zimmertemperatur von 93 auf 82% reduziert. Die Höhe des kristallinen Anteils wurde bei 25, 66,2 und 106,4°C in Abhängigkeit von der Zeit durch Messung des Protonenspinresonanzspektrums verfolgt. Sie scheint der empirischen Formel

$$X = A + B \times \log t$$

zu gehorchen, X ist der Prozentgehalt an kristallinem Polymeren, t die Zeit in Stunden. Die Geschwindigkeit $\dot{X}$ steigt mit der Temperatur. Unter der Annahme, daß die Diffusion in die amorphe Phase der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wird die Konstante B und ihre Temperaturabhängigkeit bestimmt. Die Ergebnisse

$$\dot{X} = 2{,}04 \cdot 10^5 \cdot (1/t) \exp(-8700/RT)$$

und $$X = A + 4{,}70 \cdot 10^5 \cdot \log t \exp(-8700/RT)$$

rechtfertigen innerhalb der Fehlergrenze diese Annahme. *H. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

Srinivasan, N. T. und *M. Santappa* (Department of Physical Chemistry University of Madras, India). **Polymerisation von Acrylnitril.** (Makromol. Chemie **26**, 80–91, 1958.)

Die Polymerisation von Acrylnitril mit α,α'-Azo-bis-isobuttersäurenitril als Initiator wurde im homogenen Medium (Dimethylformamid) bei 50 und 60 °C, im Fällungsmedium (Toluol) bei 50 und 60 °C und im Block zwischen 35 und 55 °C untersucht. Es wurden die Übertragungskonstanten und die jeweiligen Aktivierungsenergien für Acrylnitril und Dimethylformamid bzw. Toluol berechnet. Aus Bruttogeschwindigkeiten und Polymerisationsgraden wurden Startgeschwindigkeiten im homogenen und Fällungsmedium bestimmt. Die abnormen Exponenten der Konzentration von Initiator und Monomeren in den Geschwindigkeitsgleichungen werden diskutiert und die Anwendbarkeit der Kinetik normaler homogener Systeme geprüft. Bei der Blockpolymerisation werden für den Quotienten $k_{\text{Wachstum}}/k_{\text{Abbruch}}{}^{1/2}$ die wahrscheinlichsten Werte innerhalb des verwendeten Temperaturbereichs angegeben.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Grassie, N. u. *I. C. McNeill* (Chemistry Department, The University, Glasgow W 2, England). **Thermischer Abbau von Polymethacrylnitril. Teil 2. Die Färbungsreaktion.** (J. Polymer Sci. **27**, 207 bis 218, 1958.)

Es wurde die thermische Dunkelfärbung, welche in Methacrylnitril/Methacrylsäure - Copolymeren auftritt bei 140 °C untersucht. Im Infrarotspektrum zeigt sich eine – quantitativ verfolgte – Abnahme der Nitrilabsorption und das Auftreten neuer Banden bei 1693–1490 cm^{-1}. Während der Reaktion gehen keinerlei flüchtige Produkte verloren, und es treten weder Kettenspaltungen noch Querverbindungen auf. Größere Konzentrationen an Methacrylsäure verhindern das Auftreten der Färbungsreaktion. In Lösung entfärbt sich das Polymere wieder in offensichtlich reversibler Reaktion, wässerige Lösungen von Säuren, Alkalien und Salzen wirken beschleunigend.

Es wird für das gefärbte Polymethacrylnitril eine ähnliche Struktur abgeleitet, wie früher für Paracyanogen und gefärbtes Polyacrylnitril vorgeschlagen wurde. Es wird angenommen, daß die Nitrilgruppen dabei Kohlenstoff-Stickstoffsequenzen von großer Länge bilden.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahelm)

Breslow, D. S. u. *A. Kutner* (Research Centre, Hercules Powder Company, Wilmington, Del., USA). **Polymere und Copolymere von äthylensulfonsaurem Natrium.** (J. Polymer. Sci. **27**, 295–312, 1958.)

Äthylensulfonsaures Natrium polymerisiert in wässeriger Lösung unter Einwirkung von UV-Licht oder in Gegenwart von Peroxydkatalysatoren. Die wichtigste unveränderliche Größe bei der Polymerisation ist die Konzentration des Monomeren, Bruttogeschwindigkeit und Molekulargewicht sind der Konzentration an Monomerem proportional. Das Polymere ist eine weiße, spröde feste Substanz, das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes beträgt bis zu 150000. Copolymerisate aus äthylensulfonsaurem Natrium und Acrylamid, Acryl- und Methacrylsäure und ihren Natriumsalzen wurden hergestellt. Im Gegensatz zu diesen wasserlöslichen Produkten sind die mit Acrylnitril und Methylacrylat hergestellten Copolymerisate nicht wasserlöslich. Copolymere mit Vinylacetat und Vinylchlorid sind wasserlöslich, enthalten aber nur geringe Mengen an Acetat und Chlorid. Mit Butadien, Isobutylen, Styrol, α-Methylstyrol, n-Butylvinyläther, Allylalkohol, N-Allylacetamid, Malein- und Fumarsäure konnten keine Copolymeren hergestellt werden.

Aus der Copolymerisation von äthylensulfonsaurem Natrium mit Acrylamid und Natriumacrylat wurden Reaktionsparameter bestimmt. Daraus wurden für äthylensulfonsaures Natrium Q zu 0,19 und e zu + 1,51 berechnet.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Gordon, M. (Arthur D. Little Research Institute, Inveresk, Midlothian, Scotland). **Theorie des kettenend-aktivierten Abbaues von heterodispersen Polymeren.** (Trans. Far. Soc. **53**, 1662–1675, 1957.)

Es wird eine verbesserte Theorie für die Behandlung des Abbaues von Polymeren im Gleichgewichtszustand gegeben. Sie beruht auf der Annahme, daß die Molekulargewichte der verwendeten Polymeren einer exponentiellen Verteilungsfunktion gehorchen, während die vorhandenen älteren Theorien von einer einheitlichen Kettenlänge ausgehen. Die Theorie ist daher besonders gut auf unfraktionierte Polymere anzuwenden. Sie wird an Hand vorhandener Meßergebnisse älterer Autoren geprüft. Soweit die benutzten Ergebnisse genau genug sind, ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. *H. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

Marvel, C. S. u. *W. G. De Pierri* (Department of Chemistry, University of Illinois, Urbana, Ill. USA). **Reaktionsparameter von Vinylestern aliphatischer Säuren und einigen üblichen Vinylmonomeren.** (J. Polymer Sci. **27**, 39–58, 1958.)

Copolymerisationsreaktionen von fünf Vinylestern aliphatischer Säuren mit Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, Butadien, Styrol und Methylmethacrylat wurden untersucht. Es wurden Reaktionsparameter r_1 und r_2 bestimmt und die Q- und e-Werte für die Vinylester berechnet.

Die Resultate zeigen, daß die Vinylester mit Vinylchlorid leicht, mit Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Methylmethacrylat schlechter und mit Styrol und Butadien keinerlei Copolymerisate bilden. Ferner ergibt sich, daß die Natur des Säurerestes wenig Einfluß auf die Reaktionsparameter und auf die Q- und e-Werte eines Vinylesters hat.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Collins, R. L. (Phillips Petroleum Company. Bartlesville, Okla., USA). **Messung der Breite von Kernspinresonanzlinien bei Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. **37**, 67–73, 1958.)

Das Protonenspinresonanzspektrum von Polyäthylen besteht aus zwei übereinanderliegenden Linien, die schmale Linie entspricht der amorphen,

die breite Linie der kristallinen Phase. Die Breite der schmalen Linie wurde zwischen 25 und 130 °C für verschiedene Handelsprodukte von Polyäthylen gemessen. Es ergab sich eine Temperaturabhängigkeit der Linienbreite.

Die Ergebnisse wurden unter Verwendung einer Theorie, nach der das Produkt aus Linienbreite und absoluter Temperatur der Viskosität proportional ist, ausgewertet. Es wurde daher log (Linienbreite × abs. Temperatur) gegen $1/T$ aufgetragen. Für ein verwendetes Produkt ergibt sich eine Gerade, die wahrscheinlich auf die einfache Struktur des Materials zurückzuführen ist. Aus der Steigung errechnet sieh eine Aktivierungsenergie von 8200 cal/Mol. Bei den übrigen Produkten ist die Kurve konvex zur Abszisse gebogen, was auf eine starke Verzweigung der Kette zurückgeführt wird. Die scheinbaren Aktivierungsenergien liegen für alle drei Polymeren zwischen 11800 cal/Mol bei 130° C und 4900 cal/Mol bei 25 °C.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Kayashi, K. u. *G. Smets* (Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Louvain, Belgien). **Copolymerisation von Vinylencarbonat.** (J. Polymer Sci. **27**, 275–283, 1958.)

Die Copolymerisation von Vinylencarbonat VC mit verschiedenen Vinylmonomeren wurde untersucht. Die Reaktionsparameter r_1 und r_2 wurden in den Systemen VC/Vinylacetat (0,27 und 3,0) VC/Vinylchlorid (0,09 und 5,2), VC/Vinylpyrrolidon (0,4 und 0,7) und VC/Methylmethacrylat ($< 0{,}01$ und ~ 70) bestimmt. Aus diesen Werten wurde für Vinylencarbonat $Q = 0{,}012$ und $e = -0{,}6$ in Übereinstimmung mit dem *Alfrey-Price*-Schema berechnet.

Unter Verwendung der Parameter der Copolymerisation Vinylacetat/Vinylpyrrolidon (0,38 und 0,44) wurden für Vinylpyrrolidon $Q = 0{,}11$ und $e = -1{,}6$ bestimmt.

Die Copolymerisate von Vinylencarbonat und Vinylacetat liefern nach der Hydrolyse Polyalkohole $-(CH_2CHOH)_x-(CHOH)_y-$, deren Löslichkeit auf Grund der Wasserstoffbrückenbindungen mit zunehmendem Gehalt an Hydroxylgruppen abnimmt.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Angier, D. J.* u. *D. T. Turner* (The British Rubber Producers' Res. Assoc. 48, Tewin Road, Welwyn Garden City, Herts., England). **Pfropf-Interpolymere, die durch γ-Bestrahlung von Gemischen aus Methyl-Methacrylat und Naturgummi gebildet wurden. (J. Polymer Sci. **28**, 265–274, 1958.)

Werden Gemische aus Naturgummi und Methylmethacrylat einer ^{60}Co-γ-Strahlung ausgesetzt, so entstehen dabei fast ausschließlich Pfropf-Polymere aus Gummi und Methylmethacrylat. Nur dann bildet sich eine ins Gewicht fallende Menge von freiem Polymethylmethacrylat, wenn ein Überträger vorliegt oder ein strahleninduzierter Abbau des Interpolymers eintritt. Die Produkte wurden strukturell charakterisiert. Die Befunde sprechen gegen eine willkürliche Pfropfung des linearen Polymeren an den Gummimolekeln von beliebiger Größenverteilung, außerdem scheint die Gummikomponente verschiedene verzweigte Molekeln zu enthalten. Der Einfluß des Reinheitsgrades des Gummis, der Monomerenkonzentration, der Feldintensität, der Gegenwart eines Überträgers und der Geleffekt auf Bildungsgeschwindigkeit, Ausbeute und Struktur des Interpolymers werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Anufrieva, E. V., M. V. Vol'kenštejn* und *M. M. Koton* (Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Inst. für makromol. Verbindungen, Leningrad, Rußland). **Optische Eigenschaften und chemische Struktur von Anthracen-Polystyrol-Kunststoffen. (Žurnal fiz. Chim. **31**, 1532–1541, 1957.)

Bei der Polymerisation von Styrol, in dem Anthracen gelöst ist, entstehen Ketten mit endständigen Anthracenresten. Es handelt sich hierbei um eine Substitution von H durch eine Polystyrolkette in 9-Stellung am Anthracen. Durch die Substitution werden die optischen Eigenschaften des Anthracens beträchtlich verändert: Das Lichtabsorptionsspektrum (280 bis 420 mμ) erfährt insgesamt eine Rotverschiebung, und die Leuchtdauer wächst von $5{,}6 \cdot 10^{-9}$ sec für das freie Anthracen auf $14 \cdot 10^{-9}$ sec für das mit der Polymerkette verknüpfte Anthracen.

Verwendet man in 9,10-Stellung substituiertes Anthracen, so ändert sich das Verhalten bei der Polymerisation grundlegend: 9,10-Diphenyl- und 9,10-Dichloranthracen reagieren überhaupt nicht, wie aus der Konstanz der optischen Eigenschaften ihrer Lösungen in Styrol während der Polymerisation des letzteren hervorgeht.

9-Chlor- und 9-Methylanthracen erfahren in 10-Stellung Substitution durch die Polystyrolkette.

Die aufgefundenen Kettenabbruchreaktionen erklären die inhibierende Wirkung von Anthracen und seinen in 9-Stellung substituierten Derivaten auf die Polymerisation des Styrols bzw. auch die Verringerung der Molekulargewichte der dabei gebildeten Polymeren.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Arnold, R.* (Dept. of Chem., Univ. of Cape Town, Südafrika). **Die Titration polymerer Säuren. (J. Colloid Sci. **12**, 549–556, 1957.)

Literaturwerte für die Titration von Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure werden ausgewertet. Die graphische Darstellung der pK-Werte von Polyacrylsäure als Funktion von $\alpha^{1/3}$ liefert Geraden, wenn kein Neutralsalz anwesend ist. $pK = p_H + \log[(1-\alpha)/\alpha]$; α ist der Ionisationsgrad. Im Falle der Polymethacrylsäure werden 2 durch eine S-förmige Biegung verbundene Geraden erhalten. Extrapolation gegen $\alpha = 0$ führt zu pK_0-Werten, die für beide Säuren etwa 4,2 betragen. Aus dem Einfluß der Einführung von COOH-Gruppen in einfache Säuren auf den pK-Wert wird abgeleitet, daß der pK_0-Wert einer Polycarboxylsäure um 0,5 geringer ist als der der entsprechenden Monocarboxylsäure. Diese Beobachtungen führen jedoch zu dem offenbar falschen Schluß, daß Polyacrylsäure schwächer als Polymethacrylsäure sei.

R. Duden (Frankfurt a. M.)

Ashikari, N.* (Electrical Communication Lab., Nippon Telegraph and Telephone Public Corp., Musashino, Tokyo, Japan). **Polymerisation von Olefinen mit Trialkylboran-Katalysatoren. I. Polymerisation von Vinylchlorid mit Acrylnitril. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 229–232, 1958.)

Trialkylboran erwies sich als hervorragender Katalysator für die Polymerisation einiger Olefine mit verhältnismäßig starker Polarität. Vinylchlorid und Acrylnitril wurden bei ziemlich niedriger Temperatur mit diesem Katalysator polymerisiert, wobei gewöhnlich weiße Produkte entstanden. Die Polymerisation von Vinylchlorid wurde direkt, in Lösung und Emulsion, durchgeführt und die Polymerisationsgeschwindigkeit

bzw. die Abhängigkeit der Ausbeute von der Katalysatorkonzentration wurden untersucht. Im allgemeinen war das Molekulargewicht des Polyvinylchlorids klein und lag unter 50000. Die Polymerisation von Acrylnitril wurde hauptsächlich in Lösung verfolgt. Hier war das M.G. der Produkte in der Regel ziemlich groß.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Barrer, R. M.* u. *J. A. Barrie* (Phys. Chem. Labs., Chem. Dept., Imp. Coll., London, England). **Sorption und Diffusion in Äthylzellulose. IV. Wasser und Äthylzellulose. (J. Polymer Sci. **28**, 377–386, 1958.)

Im Gegensatz zu den Diffusionskoeffizienten einiger anderer Penetranten nehmen diejenigen von Wasser mit Zunahme der Wassersorption durch Äthylzellulose in einer Weise ab, wie sie früher von *P. Rouse* (J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1068, 1947) beschrieben wurden. Die Sorptionsisothermen zeigen hier eine entgegengesetzte Krümmung als die Isothermen von *Langmuir* und *Freundlich* und somit auch als die Isothermen für Benzol, C_4- und C_5-Paraffinen oder Aceton, welche bei niedrigeren Konzentrationen der Penetranten durch das gleiche Polymer sorbiert worden waren. Die Ergebnisse werden durch die Annahme der Aggregatbildung der Wassermolekeln in schon vorher bestehenden Hohlräumen innerhalb des Polymers oder (allerdings mit geringerer Wahrscheinlichkeit) innerhalb der Polymermatrix selbst gedeutet. Visuell läßt sich die Aggregatbildung durch das Auftreten von Lichtstreuung durch die Membran verfolgen, wenn die relative Feuchtigkeit einen kritischen Wert erreicht. Mit abnehmender Feuchtigkeit verschwindet die Opaleszenz wieder.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bockhoff, F. J., E. T. McDonel* u. *J. E. Rutzler* jr. (Case Inst. of Technol., Cleveland 6, Ohio, USA). **Auswirkungen der Oxydation auf die Haftfestigkeit von Polyäthylen auf Metallen. (Ind. engg. Chem. **50**, 904–907, 1958.)

Die Oxydation des Polyäthylens steigert bedeutend die Haftfestigkeit des Kunststoffes auf Metalloberflächen, und zwar nimmt die Adhäsionskraft mit wachsender Oxydierung zu, ganz gleich, ob Polyäthylenfolien oder -pulver zur Anwendung kommen. Die Zugfestigkeit der Verbindung von aufgesprühtem Polyäthylenpulver mit Edelstählen ist allerdings sehr viel größer als die von Polyäthylenfolien. In Stickstoffatmosphäre hergestellte Verbindungen zeigen geringere Haftfestigkeit als bei Sauerstoffanwesenheit angefertigte. Die kontrollierte Oxydation bei etwa 200°C schafft die besten Adhäsiv-Verbindungen von Kunststoff und Metall. An Hand von Infrarotspektren und oxydimetrischen Daten wird der Bindungsmechanismus diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Baum, B.* u. *L. H. Wartman* (Development Dept., Bakelite Co., Inc., Res. and Engineering Dept., Res. Labs., Murray Hill, N. J., USA). **Untersuchung des Kettenübertrages an homologen Vinylestern. (J. Polymer Sci. **28**, 485–498, 1958.)

Es wurde festgestellt, daß der Verzweigungsgrad in Polyvinylestern mit zunehmender Zahl der C-Atome in monomeren Vinylestern ansteigt. Um die Beziehung zwischen der Kettenübertragungskonstante und der wahren Struktur der betreffenden Polyvinylester zu ermitteln, wurde eine Untersuchung der Kettenübertragung in mit Benzoylperoxyd ausgelösten Polymerisationen von Vinylacetat bei Gegenwart einer homologen Reihe von Äthylestern von Fettsäuren durchgeführt. Die Kettenübertragungskonstanten als Funktion der Anzahl der Kohlenstoffatome im Carboxylanteil des Fettsäurenesters ergibt sich durch die lineare Beziehung:

$$C = 4{,}0 \times 10^{-3} + n \times 0{,}7 \times 10^{-3}\,.$$

Hierin bedeutet n die Anzahl der nicht-α-ständigen Methylgruppen in der Seitenkette. Gleichzeitig untersuchte man auch den Einfluß der Kettenlänge der Monomeren auf das Molekulargewicht des entstehenden Hochpolymeren bei bestimmten Vinylestern. Die erzielten Resultate erlauben in gewissem Umfange Voraussagen über die Richtung von Änderungen im Verzweigungs- und Polymerisationsgrad innerhalb homologer Reihen von Vinylestern.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chadwick, C. S.* u. *S. M. Neale* (Manchester Coll. of Sci. and Technol., Dept. of Chem., Manchester, England). **Isopiestische Messungen der Elektrolytaktivität – „Himmelblau-FF" und Polymethacrylat. (J. Polymer Sci. **28**, 355–358, 1958).

Um die Anwendung der Prinzipien der klassischen Thermodynamik zur Aufklärung der Gleichgewichtszustände in Farbbädern und Faser-Elektrolytsystemen allgemein zu ermöglichen, wurden nunmehr isopiestische Messungen an wäßrigen Lösungen von „Himmelsblau FF" und Natriumpolymethacrylat durchgeführt und die zugehörigen Aktivitätskoeffizienten bestimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Drechsel, L.* (Jena, Reichardtstieg 10). **Ultrarot-Polarisationsfilter. (Jenaer Jb. **1958**, 55–62, 1958.)

Die nach angegebener Herstellung und Arbeitsweise dargestellten *Polyvinylalkoholfolien* polarisieren im Ultrarot, wenn sie eine andere Jodkonzentration und ein anderes Dehydratationsmittel enthalten und nach dem Orientieren bei erhöhter Temperatur getrocknet werden. Von den beiden *Polarisationsbereichen* (0,6–2,8 und 3,5–6,5 μ) ist aus Gründen der jeweiligen Einzeldurchlässigkeit nur der erstere praktisch von Wert. In Form und Handhabung stimmen die UR-Filter, die in Spannungsoptik, Mikroskopie und Untersuchung von Kunststoffen mit polarisierter UR-Strahlung angewandt werden mögen (Beispiele), mit andern Polarisationsfiltern überein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kämmerer, H., W. Kern* u. *G. Heuser* (Organ.-chem. Inst. d. Univ. Mainz). **Molekulargewichtsverteilungen in Polykondensaten aus 2.6-Dioxymethyl-4-methylphenol (Polyoxybenzyläthern). Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen unter einem Molekulargewicht von 20000 mit einem modifizierten Herrschen Osmometer. (J. Polymer Sci. **28**, 331–340, 1958.)

Die Konstitution der durch Kondensation von 2.6-Dioxymethyl-4-methylphenol bei 130° erhaltenen Polyätherketten wurde durch quantitative Bestimmung der Spaltprodukte bei der Polykondensation und durch die Bromwerte der HBr-Hydrolysate der Polykondensate bewiesen. Die Polyoxybenzyläther lassen sich in Benzol als Lösungsmittel und mit Petroläther als Fällungsmittel durch Fällungstitration in eine Reihe von Fraktionen zerlegen. Die Partikelgewichte wurden osmotisch bestimmt. Bei genügend hochmolekularen Polyoxybenzyläthern ist bei Vernachlässigung der Anteile mit kleineren M.G.-Werten als 2500 die

Ermittlung integraler und differentialer Massenverteilungen möglich. Eindeutige Angaben über die Abweichung der experimentell ermittelten von den statistischen Massenverteilungen lassen sich nicht machen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hawkins, S. W.* u. *H. Smith* (Imperial Chem. Inds. Ltd., Res. Dept., Winnington, England). **Fraktionierung von Polyäthylen. (J. Polymer. Sci. 28, 341–353, 1958.)

Vier der neuen Hochdichte-Polyäthylene, sowie eine Reihe von Proben von konventionellen Hochdruckpolyäthylenen geringer Dichte wurden fraktioniert. Die Zahlendurchschnittswerte der Partikelgewichte, die Infrarotabsorptionsspektren und die Dichte der Proben wurden dafür bestimmt. Es zeigte sich, daß 1. die Löslichkeit von Polyäthylen primär durch einen Gestaltsparameter (Zahl der Methylgruppen pro hundert C-Atome) und nicht durch das Partikelgewicht bestimmt wird; 2. die Kristallinität keinen zuverlässigen Anhaltspunkt für die Löslichkeit des Polyäthylens bildet, außer wenn sie in Beziehung zum Partikelgewicht betrachtet wird; 3. die ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften der neuen Hochdichte-Polyäthylene dadurch entstehen, daß sie in der Hauptsache unverzweigte Molekelstruktur besitzen an Stelle von hohen Partikelgewichten.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kapur, S. L.* u. *S. Gundiah* (Nat. Chemical Lab., Poona-8, Indien). **Polymerlösungen: III. Die Viskosität verdünnter Lösungen von Naturgummi in Lösungsmittelgemischen. (Makromol. Chemie 26, 119–125, 1958.)

Die Viskosität der Lösungen von Naturgummi in 2 Lösungsmitteln und in Lösungs-/Fällungsmittelgemischen wurde bei 30° untersucht. Die Ansicht, daß die Viskositätszahl eines flexiblen Polymeren am Fällungspunkt von der Lösungsmittelzusammensetzung unabhängig sei, wurde durch die Untersuchungen bestätigt. Die *Huggins*-Konstante besitzt am Fällungspunkt einen einheitlichen Wert. Die Abhängigkeit dieser Konstanten von der Lösungsmittelzusammensetzung wird diskutiert. *R. Duden* (Frankfurt a. M.)

Kikuchi, Y.* u. *K. Yamaoka* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Hiroshima Univ., Hiroshima, Japan). **Untersuchung der Polymerisationsgeschwindigkeit von Kalium-Methacrylat. (J. Sci. Hiroshima Univ., **A 20**, 143–150, 1957.)

Kalium-Methacrylat läßt sich leicht in wäßriger Lösung mit Ammoniumpersulfat als Reaktionsauslöser bei $pk = 8{,}2$ polymerisieren. Die Polymerisation verläuft in der Anfangsstufe als Reaktion 1. Ordnung, bezogen auf die Monomerenkonzentration, dagegen 2. Ordnung im Falle des Natriumacrylats. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist weiter proportional der Ammoniumpersulfatkonzentration, und KCl-Zugabe zur Änderung der Ionenstärke bewirkt bei 45° eine Herabsetzung der Geschwindigkeit. Als scheinbare Aktivierungsenergien werden 15,6 kcal/Mol ohne und 19,1 kcal/Mol bei KCl-Gegenwart entwickelt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kilb, R. W.* u. *A. M. Bueche* (General Electric Res. Lab., Schenectady, N. Y., USA). **Lösung und Fraktionierung von Pfropfpolymeren. (J. Polymer Sci. 28, 285–294, 1958.)

Aus dem Gittermodell werden die Lösungseigenschaften von Pfropf- und Blockpolymeren vorausgesagt. Man findet, daß die Löslichkeit eines Pfropfpolymeren kritisch von der Wechselwirkungsenergie der Polymeren mit dem Lösungsmittel abhängt. Weiter sind die Präzipitate bei Fraktionierungen von Lösungen von Pfropfpolymeren nicht mehr einfache Funktionen des Gesamtpartikelgewichtes. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Levi, D. W., P. C. Scherer, W. L. Hunter* u. *K. Washimi* (Virginia Polytechnic Inst., Blacksbury, Va., USA). **Solvatation von Polyvinylalkohol in Gemischen mit Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel. (J. Polymer Sci. 28, 481–484, 1958.)

Die Aufnahme von Lösungs- bzw. Dispersionsmittel durch Polyvinylalkohol aus Wasser-Aceton bzw. Wasser-n-Propanol-Gemischen wurde mit einem Eintauchrefraktometer durch Bestimmung der Konzentrationsänderung der flüssigen Phase verfolgt. Die beiden Systeme zeigen starke Unterschiede. Oberhalb 15% Aceton waren keine selektiven Systeme und auch keine Filmquellung zu beobachten. Im System Wasser-n-Propanol trat dagegen im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich deutlich Sorption auf, und anscheinend erfolgt hier die gleichzeitige Sorption beider Komponenten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Mostafa, M. A. K.* (Dept. of Nat. Philosophy, The Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow, Schottland, England). **Abbau von Additionspolymeren durch Ultraschall. III. Experimentelles. (J. Polymer Sci. 28, 499–518, 1958.)

Der Abbau der Probe eines Additionspolymeren (Polystyrol) wurde untersucht. Es ergab sich dabei in Übereinstimmung mit der Theorie, daß der Abbauprozeß erst dann eintritt, wenn eine bestimmte Kettenlänge überschritten ist. Die Größenverteilungen bei verschiedenen Abbaustufen wurden experimentell bestimmt und mit den Ergebnissen theoretischer Berechnungen verglichen. Ebenso wurden die photometrisch ermittelten Anzahlen der gespaltenen Bindungen in den ersten Abbaustufen den entsprechenden theoretischen Werten gegenübergestellt, die aus der Theorie des Ultraschallabbaus abgeleitet wurden. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment war in den wesentlichen Punkten zufriedenstellend.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mussa, C.* (Montecatini S. p. A. u. Instituto Chimico dell' Universita, Torino, Italien). **Auswertung der Molekulargewichtsverteilung von Hochdruckpolyäthylen. (J. Polymer Sci. 28, 587–610, 1958.)

Eine besondere Methode zur funktionellen Darstellung, die nahezu Geraden liefert, wird benützt, um die Daten aus Fraktionierung und Viskositätsmessungen von acht Präparaten von Hochdruckpolyäthylenen mit den sich nach der Verteilerfunktion von *Beasley* (J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6123, 1953) ergebenden Werten zu vergleichen. Solche Funktionen sind bis auf eine additive Konstante in den Abszissen den doppeltlogarithmischen Diagrammen für die Viskositätszahlen gegen die Molekulargewichte äquivalent. Somit ließ sich auf diesem Wege eine Ermittlung der von *Beasley* definierten Verteilungsparameter für sämtliche untersuchten Proben durchführen. Mittels dieser Parameter und einer Absolutbestimmung des Zahlendurchschnittswertes des Molekulargewichtes für eine einzige Probe ließen sich sämtliche auftretenden Partikelgewichte und ihre Verteilung in den

gegebenen Proben ermitteln. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenze stehen die so gefundenen in guter Übereinstimmung mit den von anderen Autoren an Hochdruckpolyäthylen gewonnenen Resultaten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sönnerskog, S.* (AB Svenska Konstsilke, Boras, Schweden). **Eine Anwendung von Kondensationspolymerisation in fester Phase. (Acta Chem. Scand. **12**, 193–197, 1958.)

Eine Reihe von Modellfäden mit sukzessiv ansteigenden Molekulargewichten konnten durch hydrolytische Polymerisation von ε-Caprolactam nach einem leicht reproduzierbaren Plan hergestellt werden. Die Schmelze des Polymers wurde zu einem Faden ausgezogen, in kaltem Wasser abgeschreckt, kalt ausgezogen und weiter bei 190° einer Heißstreckung unterworfen. Zähigkeit und Viskositätszahl änderten sich bei längerem Erhitzen in inerter Atmosphäre. Schon bei einem mittleren Molekulargewicht der behandelten Proben ergaben sich günstige Bedingungen für das Erreichen hoher mechanischer Stärke. Durch weitere Erhöhung des Molekulargewichtes war keine Verbesserung der Festigkeit zu erreichen. Diese Begrenzung läßt sich durch Ausziehen des primären Polymeren bei einer Stufe mit mittlerem Molekulargewicht und durch kontinuierliche Polymerisation des heiß gestreckten Fadens in fester Phase erreichen. Auf diesem Wege wird eine starke Erhöhung der Zerreißfestigkeit erzielt, wenn die Operation in inerter Atmosphäre bei hoher permanenter Zugspannung durchgeführt wird. Die Reaktionszeit sollte 2 Stunden bei 190° nicht überschreiten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Stübchen, H.* u. *J. Schurz* (Inst. f. phys. Chem. d. Univ. Graz, Österreich). **Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 6. Mitt.: Homogene Verseifung von Polyacrylnitril, Polymethacrylnitril und Vinyon N. (Monatsh. Chem. **89**, 234–238, 1958.)

Bei der Verseifung von Polyacrylnitril, Polymethacrylnitril und Vinyon N treten die bekannten Verfärbungen nach orange-rot auf, jedoch läßt sich Polymethacrylnitril wesentlich schwerer verseifen als Polyacrylnitril. Die UV-Spektren der Reaktionsprodukte wurden aufgenommen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miyama, H. (Dept. of Chem., Defense Acad., Yokosuka, Japan). **Eine Thermistormethode zur Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten der Vinylpolymerisation. V. Der Einfluß der Viskosität auf die Geschwindigkeit der Vinylpolymerisation.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 459–464, 1957.)

Der Autor bestimmte das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums k_p zu der des Kettenabbruchs k_t und die Viskosität (bulk viskosity) η des Reaktionssystems für die Polymerisation von Methylmethacrylat und Vinylazetat. Er arbeitete mit einer Thermistormethode und benutzte ein Reaktionsgefäß, das gleichzeitig als Viskosimeter dienen konnte. Durch Vergleich der Ergebnisse mit den Werten für k_p und k_t von Vinylazetat, die früher veröffentlicht worden sind (*Miyama, H.*; ibid. **29**, 711, 1956; **30**, 10, 1957), wurde eine allgemeine Formel für die Beziehung zwischen der Viskosität und k_p und k_t erhalten. Es resultierte für Vinylazetet

$$(k_t)_0/k_t = 0{,}76 + 0{,}24\,[(\eta/\eta_0)^{0{,}20} + 10^{-8}\,(\eta/\eta_0)^{1{,}50}]$$

und

$$(k_p)_0/k_p = 1 + 0{,}65 \times 10^{-6}\,(\eta/\eta_0)$$

und für Methylmethacrylat bis 22% Umsatz $(k_t)_0/k_t = 0{,}83 + 0{,}17\,(\eta/\eta_0)^{0{,}28}$. (Mit 0 indizierte Größen beziehen sich auf den Ausgangszustand [Umsatz 0].) Die Ergebnisse können durch die Annahme erklärt werden, daß k_p und k_t den Diffusionskonstanten der reagierenden Moleküle proportional sind. Durch die Theorie von *Rabinowitch-Vaughan* konnten die Resultate nicht befriedigend gedeutet werden.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

Husemann, E. u. *H. Bartl* (Inst. f. makromol. Chem. Univers. Freiburg/Br.). **Über natürliche und synthetische Amylose. VII. Die Gestalt der Amylosemoleküle.** (Makromol. Chemie **25**, 146–158, 1957.)

Es werden viskosimetrische Messungen an verschieden lang aufbewahrten Amylosepräparaten und an Amyloseazetaten verschiedenen Substitutionsgrades durchgeführt. Sie zeigen, daß eine kontinuierliche Kontraktion des Amylosemoleküls in Lösung und langsam auch im festen Zustand stattfindet, die vermutlich auf Bildung innermolekularer Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist. Teilweise Substitution bewirkt Stabilisierung der Gestalt der Molekel, vollständige Substitution maximale Streckung. Als Folge der Gestaltsänderung existiert kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl.
Gerd Rümmler (Frankfurt a. M.)

Burlant, W. u. *A. Adicoff* (Chem. Dept., Sci. Lab., Ford Motor Co., Dearborn, Mich., USA). **Polymerisation von Vinylstearat durch energiereiche Elektronen.** (J. Polymer Sci. **27**, 269–274, 1958.)

Vinylstearat wurde durch Einwirkung von 1000 kv-Elektronen mit der Intensität von $1{,}0 \times 10^3$ bis 20×10^3 rep pro sec polymerisiert; die so entstandenen Polymeren waren wahrscheinlich verzweigt. Reaktionsgeschwindigkeit und Molekulargewicht verhielten sich diskontinuierlich bei Temperatursteigerung in der Nähe des Schmelzpunktes der Monomeren, und man vermutet deshalb, daß in diesem Temperaturbereich die Diffusionskonstante durch Propagation leicht verändert wird. Die lineare Beziehung zwischen Feldstärke der Strahlenquelle und Polymerisationsgeschwindigkeit, sowie die Konstanz des Partikelgewichtes mit variierender Feldstärke bei konstanter Gesamtdosis sind ein Anzeichen dafür, daß die Polymerisation in Volumenelementen eintritt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jeffries, R. (Brit. Rayon Research Ass., Heald Green Lab., Wythenshawe, Manchester 22, England). **Die thermodynamischen Eigenschaften der Mischungen von sekundärem Zelluloseazetat und Lösungsmitteln.** (Trans. Far. Soc. **53**, 1592–1600, 1957.)

Es wurden die freien Verdünnungsenergien, die Verdünnungsenthalpien und die Verdünnungsentropien der Systeme Phenol-Zelluloseazetat und Azeton-Zelluloseazetat aus osmotischen und Dampfdruckdaten berechnet. Die Dichte von Azeton-Zelluloseazetatmischungen wurde untersucht. Der Autor kommt zu dem Schluß, daß die thermodynamischen Eigenschaften dieser Systeme qualitativ denen anderer Mischungen aus polaren Polymeren und Lösungsmittel ähnlich sind.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

Sharpless, A. u. *H. M. Major* (British Rayon Res. Assoc., Heald Green Labs., Whitenshave, Manchester 22, England). **Bestimmung der Konstanten in der Gleichung über den Zusammenhang zwischen Grenzviskosität und Molekulargewicht.** (J. Polymer Sci. **27**, 433–440, 1958.)

Für die modifizierte *Staudinger*-Gleichung $[\eta] = k_m [\bar{M}_v]^\alpha$ findet man die Konstanten k_m und α gewöhnlich durch Bestimmung von $[\eta]$ und $\bar{M}_v$. Da letzteres nicht direkt meßbar ist, versuchte man bisher, $\bar{M}_n$ oder $\bar{M}_w$ (Gewichts- bzw. Zahlenmittelwert) durch Absolutmethoden wie Lichtstreuung oder Osmometrie zu erhalten, um dann die vereinfachte Annahme hinreichender Monodispersität zu machen, also $\bar{M}_v = \bar{M}_n = \bar{M}_w$ zu setzen. Hier wird nun eine neue Näherungsmethode vorgeschlagen, die davon ausgeht, daß bei der bei beliebigem Abbau entstehenden Verteilung $\bar{M}_v$ dem Zahlenmittelwert des M.G. ($= \bar{M}_n$) direkt proportional ist. Es wird gezeigt, daß die geeignete Verteilung bei der heterogenen Hydrolyse von Baumwolle entsteht. Die Methode wurde am Beispiele von Zellulosetriazetat und Chloroform getestet, wobei man fand:

$$k_m = 2{,}51 \times 10^{-4}; \; \alpha = 1{,}02 \, .$$

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kaverina, N. I. u. *E. G. Semenido.* **Änderungen in Molekulargewicht und Zusammensetzung während des Abbaues von Polyisobutylen in Mineralöllösungen.** (Zhurnal Prikladnoi Khimii [English Transl.] **29**, 1393–1397, 1956 [1958].)

Das Molekulargewicht von Polyisobutylen in Mineralöllösungen nimmt bei 200° und konstanter Rührgeschwindigkeit bis auf einen Wert von etwa 12500 ab. Dabei erfolgt der Abbau bei den einzelnen Fraktionen des Polymeren mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Als erste werden diejenigen mit den höchsten Partikelgewichten gespalten, wobei eine Reihe von Bruchstücken mit M.G.-Werten unterhalb 10000 auftreten. Die Stabilität eines Polymeren von gegebenem Partikelgewicht ist hier direkt durch die Homogenität seiner Bausteine bedingt. Bei den durchgeführten Abbauversuchen wurde eine ausgeprägte Tendenz zur Akkumulation der Fraktionen mit Partikelgewichten zwischen 10000 und 15000 beobachtet, die unter den angewandten Reaktionsbedingungen anscheinend ziemlich stabil sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Farthing, A. C. (Res. Lab., Imperial Chem. Inds. Ltd., Hexagon House, Blackley, Manchester 9, England). **Polymere aus Oxycyclobutanen. I. Synthese und allgemeine Eigenschaften.** (J. Appl. Chem. **8**, 186–188, 1958.)

Eine große Anzahl substituierter Oxycyclobutane wurde polymerisiert. Die Synthesen der Monomeren, Kinetik und Thermodynamik, sowie Strukturbeziehungen werden kurz diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hartmann, J. und *F. Patat* (Inst. f. Chem. Techn. d. T. H. München). **Über extrem große Makromoleküle II. Das Fließverhalten von Lösungen hochmolekularer Dextrane.** (Makromol. Chemie **25**, 53–70, 1957.)

Die Viskosität von Lösungen hochmolekularer Dextrane wird durch Konzentration, Schergeschwindigkeit, Temperatur und vor allem durch die Dauer der mechanischen Beanspruchung stark beeinflußt, und zwar zeigen sich Fließverfestigungen oder Viskositätsveränderungen, die nur bei kurzzeitiger und milder Beanspruchung der Flüssigkeiten reversibler Natur sind. Durch Messungen mit dem *Couette*-Viskosimeter und gleichzeitig durchgeführte Molekulargewichtsbestimmungen an irreversibel scherveränderten Substanzen konnten die Besonderheiten, die das Fließverhalten der Dextranlösungen zeigt, auf ihre molekularkinetischen Ursachen zurückgeführt werden. Es handelt sich um eine „Verfilzung" der Dextranmoleküle, Koagulationserscheinungen, die in ihrer Temperaturabhängigkeit und Irreversibilität von denen anderer hochpolymerer Systeme abweichen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Patat, F. und *K. Kirchner* (Inst. f. chem. Technol. d. Techn. Hochsch. München). **Zur thermischen Polymerisation von Styrol.** (Naturwiss., **45** 129, 1958.)

Die bei Blockpolymerisation eines bestimmten Temperaturbereiches auftretende Bruttogeschwindigkeit ist auf einen Geleffekt des Mediums zurückzuführen (Zurückweisung der Deutung mit Aktivitäten). Die Reaktionsordnung (> 2) bei Verfolgung des Vorganges in Cyclohexan widerlegt die Startgleichung $v_s = k_s \cdot M^2$ als zu einfach.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Ihrig, J. L. u. *D. Y. Lai* (Univ. of Hawai, Honolulu, Hawaii, USA). **Messung des Kontaktwinkels.** (J. chem. Educ. **34**, 196–198, 1957.)

Beschreibung einer neuen Meßanordnung zur Bestimmung des Kontaktwinkels nach der *Wilhelmy*schen Methode, womit ein ziemlich hoher Genauigkeitsgrad bei geringem apparativen Aufwand in verhältnismäßig kurzer Zeit zu erzielen ist. Meßwerte für Wasser gegen Glas, Paraffin, Plexiglas, Messing, Aluminium und Kohle werden angegeben. Vorzüge und Grenzen des Verfahrens werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Schödel, U., R. Schlögl u. *M. Eigen* (Max-Planck-Inst. f. phys. Chem., Göttingen). **Schnellkalorimetrische Methode zur Messung des Dissoziations-Feldeffektes von Polyelektrolyten.** (Z. phys. Chem. N. F. **15**, 350–362, 1958.)

Beschreibung einer Methode zur Untersuchung des Dissoziations-Feldeffektes konzentrierter Elektrolytlösungen. Hierbei dient die durch kurze Hochspannungsimpulse entwickelte *Joule*sche Wärme als Maß für die elektrische Leitfähigkeit. Die für die Kalorimetrie erforderlichen adiabatischen Bedingungen erreicht man durch Schnellregistrieren der Temperatursprünge. Einen mit steigender Konzentration erheblich abnehmenden Feldeffekt fand man bei Anwendung dieses Meßverfahrens auf Kaliumpolyphosphatlösungen. Dieses Verhalten läßt sich durch Analogiebetrachtungen zur Theorie von *Onsager* deuten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Giebler, P. (Max-Planck-Inst. f. Virusforsch., Abt. f. tierpathogene Virusarten, Tübingen). **Definierung und Auswertung präparativer Ultrazentrifugierungen mit Hilfe des „Performance Index (pi)".** (Z. Naturforsch. **13 b**, 238–241, 1948.)

Durch einige Kontrollversuche an Tabakmosaikvirus in Winkelrotoren ließ sich zeigen, daß sich der Sedimentationseffekt verschiedener Zentrifugen durch den im „manual" der *Spinco*-L-Zentrifuge eingeführten „Performance Index (pi)" mit hinreichender Genauigkeit definieren läßt. Eine „Fluchtlinientafel" wird beschrieben, bei deren Verwendung sich dieser Index sowie eine Reihe weiterer beim Arbeiten mit präparativen Zentrifugen benötigter Werte in einfacher Weise ermitteln lassen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bradley, D. E. (Associated Electrical Industries, Ltd., Aldermaston, England). **Gleichzeitige Aufdampfung von Platin und Kohlenstoff zur Anwendung für kontrastreiche Abdrücke hohen Auflösungsvermögens in der Elektronenmikroskopie.** (Nature **181**, 875–877, 1958.)

Der Anwendbarkeit der gebräuchlichen Abdruckverfahren in der Elektronenmikroskopie ist durch die Aggregation der aufgedampften Substanz zu diskreten Kristalliten eine verhältnismäßig enge Grenze gesetzt. Bei nichtkristallinen Stoffen, wie Kohlenstoff und Siliciummonoxyd, wird dagegen das Streuvermögen für die Elektronen zu gering, und die deshalb notwendige Filmdicke kann dem Kontrastreichtum der Präparateoberfläche nicht mehr folgen. Man fand nun, daß durch die gleichzeitige Aufdampfung von einem Schwermetall (Pt) und von Kohlenstoff ein Film der gewünschten Eigenschaften und ohne die Nachteile der üblichen Verfahren erzeugt werden kann. Dieses Verfahren wird beschrieben und sein vorteilhafter Einsatz an einigen Bildbeispielen demonstriert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sauer, R. (Res. Staff, General Motors Corp., Detroit, Mich., USA). **Methode zur interferometrischen Dickenbestimmung dünner transparanter Filme ohne Beschädigung des Präparates.** (J. Opt. Soc. America **48**, 275, 1958.)

Für die optische Dickenbestimmung hinreichend transparenter Filme eignet sich ein Interferenzmikroskop mit wechselseitig austauschbaren Lichtquellen für monochromatisches und weißes Licht. Es gelang, damit die Dicke eines anodischen Oxydbelages auf Aluminium schnell und leicht mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,0002 inch zu messen, wobei das Aluminium nicht angegriffen wurde. Die Genauigkeit ist bedingt durch die optische Homogenität des Filmes wie auch die Glätte der Oberfläche. Solche Bestimmungen sind im Dickenbereich zwischen 0,00005 und 0,001 inch möglich. Die mechanische Dicke ergibt sich durch Division der optischen Dicke durch den Brechungsindex. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Schlenk, H., L. Joanne Gellerman, Jerry A. Tillotson und *H. K. Mangold* (Univ. of Minnesota, The Hormel Inst., Austin, Minnesota). **Papierchromatographie von Fettbildenden Stoffen.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **34**, 377–386, 1957.)

Die Autoren geben eine genaue Beschreibung über die Behandlung des Papiers für die Chromatographie, die verwendeten Lösungsmittel und die Vorbehandlung der zu analysierenden Proben. An Indikatoren für die Fettbestandteile werden empfohlen: Joddampf für ungesättigte Fettsäuren, α-Cyclodextrin und J_2 für alle Komponenten des Fettes mit Ausnahme von Di- und Triglyceriden, die erst mit Lipase gespalten und dann den genannten Indikatoren ausgesetzt werden. Aus den R_f-Werten für die Fettsäuren geht hervor, daß manche gesättigten Fettsäuren nicht von den entsprechenden ungesättigten getrennt werden können. Hier führt manchmal die eigens dazu entwickelte Tieftemperatur-Chromatographie zum gewünschten Trenneffekt.

Bei den einkettigen Fettbestandteilen genügt meistens ein einziges chromatographisches Trennsystem, weil das Verhalten dieser Stoffe bei der Analyse weitgehend durch die aliphatischen Ketten bestimmt wird. Die Analyse der in der Natur vorkommenden Fettsäure hat nur dann Erfolg, wenn eine Kombination von Chromatographie und Destillation angewandt wird.

Neben der Tieftemperatur-Chromatographie ist auch noch die Kettenlänge-Analyse zur Identifizierung schwer trennbarer Mischungen eingeführt worden. *Heinrich Barthel* (Frankfurt a. M.)

Bon, W. F. u. *P. C. Nobel* (Lab. for Prop. Inorg. Chem., The Municipal Univ. of Amsterdam). **Agarelektrophorese von Proteinen.** (Recueil **77**, 47–52, 1958.)

Ein Apparat zur Durchführung der Agarelektrophorese von Proteinen und seine spezielle Anwendung zur Untersuchung von Pferdeserum werden beschrieben. *Rolf Duden* (Frankfurt a. M.)

Barakat, N. u. *H. Nooh* (Ein Shams Univ., Abassia, Cairo, Ver. Arab. Rep.). **Prinzip eines Interferenzrefraktometers.** (J. Opt. Soc. America **48**, 90–92, 1958.)

Theoretische Untersuchung der eintretenden Interferenz, wenn ein planparalleler Strahl aus monochromatischem Licht senkrecht auf einen Interferometerkeil fällt, dessen stark reflektierende Flächen ein brechendes Medium einschließen. Die abgeleitete Formel konnte durch das Experiment bestätigt werden. Der Brechungsindex des Kleinmediums läßt sich durch Ausmessung der Interferenzstreifen und des Abstandes zwischen zwei aufeinanderfolgenden Lokalisierungsebenen ermitteln. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Record, B. R. u. *R. Taylor* (Microbiol. Res. Establishment, Porton nr. Salisbury, England). **Gefriertrocknungsanlage für Großansätze im Labormaßstab.** (Biochem. J. **68**, 420–430, 1958.)

Beschreibung einer Gefriertrocknungsanlage für laufende Benutzung im großen Umfange in Labors, die ein Minimum an Wartung und Beobachtung erfordert. Die einzelnen Bauelemente werden ziemlich eingehend behandelt, ebenso Angaben über die Verfahren zur Temperaturmessung der trocknenden Proben in den Behältern, sowie über die Bestimmung des Vakuums gemacht. Vor- und Nachteile der Apparatur werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Nixon, H. L. u. *H. L. Fisher* (Plant Pathol. Dept., Rothamsted Exp. Station, Harpenden, Herts., England). **Ein verbessertes Tröpfchensprühverfahren zur quantitativen Elektronenmikroskopie.** (Brit. J. Appl. Phys. **9**, 68–70, 1958.)

Es werden einige Verbesserungen für die Tröpfchensprühmethode von *Backus* u. *Williams* (J. Appl. Phys. **21**, 11, 1950) zur direkten Teilchenzählung im Elektronenmikroskop beschrieben. Eine Verringerung der Tröpfchengröße ermöglicht wesentlich stärkere Vergrößerungen ohne Einschränkung der Möglichkeit, jede Tröpfchenspur vollständig auf einem einzigen Bild aufzunehmen.

Außerdem lassen sich Tröpfchen gewünschter Größe in reproduzierbarer Weise in einem Kaskaden-Impaktor sortieren und sammeln. Dieses Verfahren eignet sich auch zur Untersuchung des Aggregationszustandes einer Suspension. Einige die Genauigkeit der Messungen an den Partikeln eines Polystyrollatex-Standards beeinflussende Faktoren werden diskutiert. Verschiedene Methoden liefern verschiedene Werte, und gegenwärtig gibt es noch keinen eindeutigen Weg zur Auswahl der besten Bestimmung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Audran, R. u. *G. Reutenauer.* **Vorrichtung zur Durchführung chromatographischer Trennungen mit Konzentrierung der Komponenten.** (C. r. **245**, 168–171, 1957.)

Beschreibung einer Apparatur, die durch Verwendung eines unten offenen Papierkegels als Steigmedium chromatographische Schnelltrennungen und durch die Möglichkeit zum Verdampfen des Lösungsmittels mittels einer längs der Kegelachse beweglichen Heizvorrichtung in jedem beliebigen Abstand zur Kegelspitze die Konzentrierung der hochsteigenden Komponenten auf minimaler und zur Basis konzentrischer Fläche auf dem Kegelmantel gestattet. Die vielseitigen Möglichkeiten zur Anwendung und Verbesserung dieser Vorrichtung werden aufgezeigt. Als Testbeispiel wird die Trennung von Methylrot und Jasmingrün aus alkoholischen Lösungen nach der klassischen Methode der Papierchromatographie den mit der entwickelten Apparatur erzielten Diagrammen gegenübergestellt, wobei der Vergleich der Leistungsfähigkeit sehr wesentlich zugunsten der letzteren ausfällt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Patrick, R. L., W. A. Vaughan u. *C. M. Doede* (Quantum, Inc., Wallingfield, Conn., USA). **Die Ultrazentrifuge als Instrument zur Prüfung der Adhäsion.** (J. Polymer Sci. **28**, 11–16, 1958.)

Eine Methode wurde entwickelt, die die Bestimmung von Abreißfestigkeiten einzelner grenzflächenadhäsiver Proben ermöglicht. Bei Verwendung einer geeigneten Ultrazentrifugenkonstruktion wurden einige Modellsysteme hinsichtlich der Stärke der Adhäsion an der Grenzfläche untersucht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Krishnamurti, K. u. *B. V. Dhaeshwar* (Chem. Lab., Coll. of Sci., Nagpur, Indien). **Eine modifizierte chromatographische Methode.** (Nature **181**, 766–777, 1958.)

Beschreibung einer neuen Methode zur Gewinnung scharfer, gerader und gleichmäßig gefärbter Banden bei der chromatographischen Trennung von organischen Radikalen auf Filtrierpapier oder in Adsorptionssäulen. Hierbei erfolgt eine Imprägnierung des Trägermediums mit einem mit dem Indikatorreagens versetzten Agargel.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Carpenter, D. R. jr. (Univ. of Virginia, USA). **Eine neue Gleichgewichtsultrazentrifuge zur Bestimmung von Molekulargewichten.** (Diss. Abstr. **17**, 2643, 1957; Publ. Nr. 22887, Dissertation 1957, 64 S.)

Eine neue magnetisch betriebene Gleichgewichtsultrazentrifuge wurde entwickelt, die sich besonders zur Bestimmung von Partikelgewichten eignet. Die thermodynamischen Grundlagen der Anordnung wurden abgeleitet. Ihre Anwendung erfordert die Messung von Winkelgeschwindigkeit, Temperatur und Konzentrationsverteilung längs der Küvette. Die Konzentration wird optisch bestimmt, für die Temperaturkonstanz sorgt ein Thermostatenbad, und die Geschwindigkeit wird durch einen Tonsummer kontrolliert. Für die Konzentrationsbestimmung wurde zudem ein neuartiges Interferometer konstruiert, das wesentliche Verbesserungen gegenüber dem *Jamin*-Gerät aufweist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Grant, R. A. (Dept. of Biochem., London Hosp. Med. Coll., Whitechapel, London E. 1, England). **Eine registrierende dielektrische Methode für Säulenchromatographie.** (J. Appl. Chem. **8**, 136 bis 140, 1958.)

Beschreibung eines Instrumentes zur Feststellung farbloser Substanzen im Ausfluß einer Chromatographiersäule. Hierbei wird kontinuierlich die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit gemessen, die sich im allgemeinen mit der Zusammensetzung der Lösung ändert. Die Registrierung erfolgt durch einen elektronischen Tintenschreiber.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Krings, A. (Lab. Dtsch. Libbey-Owens-Ges. f. maschinelle Glasherstellung AG., DELOG, Gelsenkirchen-Rotthausen). **Mikrokinematographische Aufnahmen an dynaktiven Flüssigkeitspaaren.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 391–396, 1958.)

Nach Darlegung des Prinzips des *Schlierenwirbelphänomens* an dynaktiven Flüssigkeitspaaren (s. Kolloid-Z. **137**, 118, 1954) wird für Normal- und Schmalfilmaufnahmen die apparative Anordnung behandelt und gezeigt, wie zwei symmetrische Wirbelschichten zusammenfließen, wie ein schwingender Tropfen einer Flüssigkeit auf der andern spontan einhergewirbelt und (farbig!) ein durch Molekularkräfte gesteuerter Transport einer Flüssigkeit entgegen der Schwerkraft hydrodynamisch ausgerichtet wird. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Wagner, J. (Inst. f. Tierernähr., Univ. Halle/Saale). **Eine Kombinationsmöglichkeit von Papierelektrophorese und Papierchromatographie zur Trennung von Aminosäuren.** (Naturwiss. **45**, 110 bis 111, 1958.)

Nach Tränken des Papiers mit Essigsäure-Pyridin-Wasser-Puffer 25:15:960 wird 15 Std. bei 220 V die Elektrophorese durchgeführt und nach Trocknen des Papiers senkrecht zur ersten Richtung dreimal absteigend mit Gemisch aus *n*-Butanol/Essigsäure/Wasser 4:1:5 chromatographiert. Bei Serienbestimmungen tritt eine leichte Abänderung des Verfahrens an die Stelle.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Musso, H. (Organ.-chem. Inst. d. Univ. Göttingen). **Moderne Trennungsmethoden in der Chemie.** (Naturwiss. **45**, 97–104, 1958.)

Nachdem in dem Bericht die Adsorptionschromatographie, die verschiedenen Verteilungsverfahren (insbesondere Verteilungs-, Papier- und Gaschromatographie), die Ionenaustauschchromatographie und die Papierelektrophorese als Arbeitsweisen zur Trennung und Reinigung azeotroper Gemische nach dem bei ihnen wirksamen Prinzip charakterisiert worden sind, werden sie mit den klassischen Verfahren, besonders Destillieren und Umkristallisieren, verglichen. Der Grund für die *verbesserte Trennschärfe* der neuen Methoden wird gesehen in dem großen Überschuß des zugesetzten

zweiphasigen Systems, in der multiplikativen Anwendung des Trennvorganges, in der unterschiedlichen Gleichgewichtslage durch Bewegung der einen gegen die andere Phase, in wirklich quantitativer Durchführung des Versuches durch *restliche* Trennung beider Phasen, in verfeinerter Begrenzung nur noch auf analytisch erfaßbare Mengen, aber auch in der Heranziehung früher noch nicht beobachteter molekularer Eigenschaften. Welche *Bedeutung* diesen Verfahren schon in naher Zukunft zukommen dürfte, wird in Anwendungsbeispielen aus den verschiedensten Forschungsgebieten kurz gezeigt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Riecke, W. D. (Wernerwerk f. Meßtechnik d. Siemens & Halske AG., Berlin-Siemensstadt). **Über ein Elektronenbeugungsgerät mit Hilfselektronenstrahl zum Erhitzen massiver Präparate.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 427–449, 1958.)

Die Vorrichtung ermöglicht am Beugungsdiagramm die Beobachtung thermischer Veränderungen und chemischer Reaktionen an Präparatoberflächen, wegen der hohen Auflösung der Diagramme an Durchstrahlungspräparaten eine sehr genaue Bestimmung der Gitterkonstanten und Untersuchung mittels der Feinstrukturen einzelner Beugungsreflexe, schließlich mittels Durchstrahlung dünner Einkristalle mit konvergent einfallendem Elektronenstrahlbündel die Prüfung der dynamischen Theorie der Elektroneninterferenzen. Nachdem der Aufbau des Geräts außer aus verschiedenen Blenden- und Justiervorrichtungen aus einer Beugungslinse hoher Brennweite, dem verstellbaren Tisch für Auflicht- und Durchstrahlpräparate, der Heizeinrichtung und dem Entlader und dem Voltmeter für die Thermoelemente gezeigt wurde, werden an Hand der Strahlengänge Arbeitsweise und Beugungsauflösung untersucht und ausführlich der Verstelltisch besprochen. Erhitzt werden die Präparate unter Vermeidung störender Magnetfelder durch Elektronenbombardement; dabei werden ein eigens konstruierter Präparathalter und ein spezieller Elektronenstrahler benutzt; die Wirkung des Erhitzens in sechs verschiedenen Temperaturstufen wird an einer erhitzten Kupferprobe bei streifendem Einfall erläutert. Der Abblendung streuender Elektronen dient eine weiter geschilderte Vorrichtung, und wie der Entlader das Beugungsdiagramm entzerrt, wird an einer durch streifenden Einfall sich aufladenden Glimmer-Spaltfläche vor und nach Entladen gezeigt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Chatterjee, S. N. (Biophysics Division, Inst. of Nuclear Physics, Calcutta 9, India). **Die Feinstruktur von Filmen der unter hoch auflösendem Elektronenmikroskop beobachteten schattenliefernden Metalle.** (Naturwiss. **45**, 106–107, 1958.)

In der *Dicke* aufgedampfter Metallfilme (40–8Å) wird die Reihe: Cr > Pd > Au–Pd > Au > Pt > > Ir > U; im geschätzten *Kontrast* (24–8%) die Folge: Pd > Au–Pd > Cr, Pt-Ir > Au > U; in der durchschnittlichen *Korngröße* (64–17 Å) die Reihe: Cr > Au–Pd > Au > Pd > U gefunden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Croon, W. und *H. Croon* (Physik. Inst. d. Univ. Saarbrücken und Staatl. Inst. f. Hygiene, Chem. Abt., Saarbrücken). **Über die Auswertung papierelektrophoretischer Untersuchungen.** (Naturwiss. **45**, 110, 1958.)

Bei Untersuchung der Abhängigkeit der Eiweißmenge pro Flächeneinheit Filterpapier vom Wert der Lichtabsorption zur Prüfung, *ob* die Papierelektrophorese eine *direkte photometrische Auswertung erlaubt*, wird gefunden, daß eine aufgetragene Serummenge unter üblichen Bedingungen bei etwa 3 cm Streifenbreite und etwa 10 cm Pherogrammlänge höchstens 7–10 mm³ betragen darf (experimentelle Bestätigung). Der Einfluß der Papier*stärke* wird noch untersucht.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Roberts, J. B. (Colonial Microbiological Res. Inst., Trinidad, Westindien). **Adsorptionschromatographie auf mit SiO_2 behandeltem Papier.** (Nature **181**, 338, 1958.)

Beschreibung einer neuen Methode zur Durchführung von chromatographischen Analysen, die ebenso leicht durchführbar ist wie die Papierchromatographie und sich auf eine ziemliche Reihe von Verbindungen anwenden läßt, die sich nach der Verteilungsmethode nur recht schwierig chromatographieren lassen. Hierbei gewinnt man die Chromatogramme mit Hilfe der gleichen Lösungsmittel, die normalerweise bei der Adsorptionschromatographie Anwendung finden, auf einem Papier, das etwa 20% SiO_2 enthält. Die Herstellung des geeigneten Papiers wird beschrieben.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hansen, R. S., M. E. Purchase, T. C. Wallace* und *R. W. Woody* (Inst. for Atomic Res. and Dept. of Chem., Iowa State Coll., Ames, Ia., USA). **Ausdehnung der Methode des schwingenden Strahls zur Oberflächenspannungsmessung auf Strahlen mit ungleichförmigen Geschwindigkeitsprofilen. (J. Phys. Chem. **62**, 210–214, 1958.)

Bei der Messung der Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung γ in einem Zeitintervall von einigen Millisekunden nach Bildung der Oberfläche mit Hilfe der Methode des schwingenden Strahls muß die Tatsache, daß die Geschwindigkeit des Strahles in der Nähe der Austrittsöffnung nicht über den ganzen Querschnitt gleich groß ist, in zweierlei Hinsicht in Betracht gezogen werden. Erstens kann das Alter der Oberfläche als Funktion des Abstandes von der Austrittsöffnung nicht unmittelbar aus der mittleren Geschwindigkeit des Strahles ermittelt werden, zweitens ist die sonst übliche Art der Berechnung von γ aus der Länge λ der Wellen des Strahles bei ungleichförmigem Geschwindigkeitsprofil nicht gültig. Diese beiden Einflüsse werden mathematisch behandelt. Es wird ein Diagramm gegeben, welches eine Ermittlung des wirklichen Alters der Oberfläche gestattet. Für die Berechnung von γ aus λ wird eine Gleichung angegeben, die einen empirischen Koeffizienten enthält, welcher experimentell ermittelt wurde.
H. Lange (Düsseldorf)

Hersh, R. T.* u. *H. K. Schachman* (Departm. of Biochem. and Virus Labor. Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Untersuchung mit der Ultrazentrifuge unter Verwendung der Zelle mit synthetischer Grenzschicht. III. Sedimentation einer langsamen Komponente in Gegenwart einer schnelleren. (J. phys. Chem. **62**, 170–178, 1958.)

In allen Versuchen wird Bushy Stunt Virus (BSV) als die schneller sedimentierende Komponente der langsameren (Indikatorkomponente) überschichtet, wobei als letztere Desoxyribonukleinsäure (DNA) oder Rinderserumalbumin (BPA)

verwendet werden. Die Untersuchungen zeigen, daß die DNA- bzw. BPA-Lösung BSV enthalten muß, und zwar in höherer Konzentration als die darübergeschichtete reine BSV-Lösung, um die Grenzschicht zwischen den Lösungen zu stabilisieren und das Auftreten von Konvektionsströmungen zu verhindern, die zu negativen Sedimentationskoeffizienten (backward flow) führen. Die Ergebnisse der Messung der Konzentrationen im Grenzschichtbereich stehen in Übereinstimmung mit der von den Autoren entwickelten Theorie. Es wird außerdem eine neue Vorrichtung zur exakten Justierung der Zelle im Rotor beschrieben.

Gerd Rümmler (Frankfurt a. M.)

Kostka, M.* u. *J. Reiniš* (Vús Hradec Králové, Tschechoslowakei). **Erfahrungen mit einem Schwebeballviskosimeter. (Silikáty **2**, 65–68, 1958.)

Zusammenstellung und Auswertung von Ergebnissen, die bei Viskositätsmessungen mit einem Schwebeballviskosimeter erzielt wurden. Die Temperierung erfolgt bei diesem Instrument durch 3 Heizelemente, die die Justierung des Temperaturgradienten längs des Tiegels besorgen. Während der an einem Platindraht aufgehängte Ball in die Glasschmelze eingetaucht ist, bewegt sich der arretierte Waagebalken längs eines Spezialstatives. Die Eintauchtiefe des Balles im Glas läßt sich exakt durch ein eingebautes Mikrometer verfolgen, und für die genaue Viskositätsbestimmung unterhalb 100 Poise wird die Zeit an einer Elektrouhr abgelesen. Der Zeitbedarf für eine Messung entspricht etwa demjenigen bei Verwendung einer *Couette*-Apparatur.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kratky, O.* (Inst. f. phys. Chemie, Univ., Graz, Österreich). **Neues Verfahren zur Herstellung von blendenstreuungsfreien Röntgen-Kleinwinkelaufnahmen. IV. Eine vergleichende Betrachtung der alten und der neuen Anordnung. (Z. Elektrochemie **62**, 66–73, 1958.)

Das vom Autor angegebene Verfahren zur Herstellung von blendenstreuungsfreien Röntgen-Kleinwinkelaufnahmen wird mit dem früher üblichen Verfahren verglichen. Es wird die Frage gestellt, wie sich bei einem vorgegebenen kleinsten Winkel, bei welchem noch eine Messung der Präparatstreuung störungsfrei möglich sein soll, die bei beiden Verfahren zu erwartenden Intensitäten zueinander verhalten. Einfache geometrische Überlegungen zeigen, daß das neue Verfahren um einen Faktor in der Größenordnung 4 bis 6 günstiger ist. Nach den praktischen Erfahrungen kann der Faktor eher noch höher angesetzt werden. Eine von *Henke* und *Schulze* vorgeschlagene Variation des neuen Verfahrens wird erörtert. Der Autor beschreibt schließlich eine zweckmäßige Kombination, die es ermöglicht, bei kleinen Winkeln nach dem neuen, bei großen Winkeln nach dem alten Verfahren zu messen. *G. Reske* (Frankfurt. a. M.)

Schurz, J.* u. *H. Streitzig* (Inst. f. phys. Chem. d. Univ. Graz, Österreich). **Beitrag zur rheologischen Polydispersitätsbestimmung mit Hilfe der PD-Kennkurven. (Monatsh. Chem. **89**, 229–233, 1958.)

In Ergänzung früherer Arbeiten (Kolloid-Z. **154**, **97**, 1957; **155**, 45, 55 1957; Monatsh. Chem. **88**, 325, 1957), in denen sich bei der Interpretation von Fließkurven die Möglichkeit ergab, die Polydispersität der gelösten Teilchen empirisch durch Konstruktion der den differentiellen Massenverteilungskurven symbat verlaufenden PD-Kennkurven ermitteln, wird jetzt gezeigt, daß man an Mischungen von 2 polymeren homologen Stoffen von sehr verschiedenem Molekulargewicht Fließkurven mit 2 Wendepunkten erhält und dementsprechend PD-Kennkurven mit 2 Maxima.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kratky, O.* u. *Z. Skala* (Inst. f. phys. Chemie, Univ. Graz, Österreich). **Neues Verfahren zur Herstellung von blendenstreuungsfreien Röntgen-Kleinwinkelaufnahmen. V. Beschreibung eines Modells der U-Kamera. (Z. Elektrochemie **62**, 73–77, 1958.)

Es wird eine blendenstreuungsfreie Röntgen-Kleinwinkelkamera des U-Typs beschrieben. Sie wurde unter Verwendung von Prinzipien des Maschinenbaus und der Feinmechanik und unter Verwertung der bisher gesammelten Erfahrungen neu konstruiert und erprobt. Das Gerät ist wahlweise für photographische Registrierung oder Zählrohrmessung anwendbar.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Macenauer, A.* (Vús Hradec Králové, Tschechoslowakei). **Rotationsviskosimeter – Die Methode der konzentrischen Zylinder. (Silikáty **2**, 69–78, 1958.)

Beschreibung von Konstruktion und Anwendung eines vom tschechischen Glasforschungsinstitut entwickelten Rotationsviskosimeters, dessen Innenzylinder durch ein Fallgewicht bewegt wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rang, O.* und *H. Poppe* (Physik. Labor Mosbach und Elektronenmikroskop. Labor d. Naturw. Fakultät d. Univ. Heidelberg). **Zum elektroneninterferometrischen Nachweis von Gitterfehlern in Einkristallen. (Naturwiss. **45**, 239, 1958.)

An Goldkristallen wird zugleich mit dem Moirémuster in den Reflexen des Beugungsdiagrammes eine Überstruktur gefunden, so daß interferometrische Strukturen unterhalb der Auflösungsgrenze des Elektronenmikroskops sichtbar werden können. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Trautman, R.* (Rockefeller Inst. f. Med. Res. New York, N. Y. USA). **Die optische Feinstruktur des Meniskus bei der analytischen Ultrazentrifugierung im Hinblick auf Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe des Archibald-Prinzips. (Biochim. Biophys. Acta **28**, 417–431, 1958.)

Die Genauigkeit der *Archibald*-Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes ist weitgehend abhängig von der exakten Bestimmung der Lage der Ebenen in der Zelle, durch die kein Stofftransport stattfindet, wobei ein Fehler von $\pm$ 0,1 mm auf der photographischen Platte bereits eine Ungenauigkeit von 10% im Wert des Molekulargewichts zur Folge haben kann. Es wird gezeigt, daß das auf der Platte erscheinende Bild des Meniskus komplexer Natur ist und daß der Hauptschatten, der üblicherweise als das Bild des Meniskus angesehen wird, mit der Lage der betreffenden Ebene nicht unbedingt übereinstimmen muß, vielmehr abhängig ist von der optischen Justierung, der Lampenposition sowie den Grenzflächen zwischen der Flüssigkeit und den beiden Quarzfenstern der Zentrifugenzelle. Es wird ein Verfahren zur genauen Ermittlung der Lage der Ebenen angegeben und als Test eine Molekulargewichtsbestimmung an Ribonuclease durchgeführt. Verschiedene neukonstruierte Hilfsmittel zur Justierung werden beschrieben. *Gerd Rümmler* (Frankfurt a. M.)

*Woods, E. F. (Biochem. Unit, Wool Textile Res. Lab., Commonwealth Scient. and Ind. Res. Org., Parkville, Victoria, Australien). **Elektrophorese von Proteinen bei niedrigem p_H in Aminosäurepuffern.** (J. Phys. Chem. **62**, 308–315, 1958.)

Rinderserumalbumin zeigte bei der Elektrophorese in Puffern aus Aminosäurehydrochloriden bei p_H-Werten zwischen 2 und 3 zwei wandernde Zonen, in allen anderen untersuchten Puffergemischen dagegen nur eine. Die „ascending" und „descending boundaries" in den Aminosäurehydrochloridpuffern waren nicht enantiographisch. Aus Untersuchungen der Elektrophorese von Rinderserumalbumin in Glycinhydrochlorid unter verschiedenen Bedingungen des p_H, der Ionenstärke und der Proteinkonzentration wird geschlossen, daß die im p_H-Bereich zwischen 2 und 3 auftretende schneller laufende „descending boundary" und die langsamer laufende „ascending boundary" „false boundaries" darstellen. Nichtenantiographische Elektrophoresediagramme in Aminosäurepuffern im p_H-Bereich zwischen 2 und 3 wurden auch für Eieralbumin, Lysozym, Rinder-γ-Globulin, Rinderfibrinogen, eine wasserlösliche Gelatine und Poly-L-Lysin erhalten. Der Autor kommt zu dem Ergebnis, daß Aminosäurehydrochlorid allein oder zusammen mit Neutralsalz als Elektrophoresepuffer zur Untersuchung der Heterogenität von Proteinen oder Polyelektrolyten bei niedrigem p_H ungeeignet sind.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Nielsen, H. (Dr. med. h. c. Herman Nielsen's Lab., Aabyhøj, Dänemark). **Quantitative Mikrobestimmung von Proteinen und Peptiden.** (Acta Chem. Scand. **12**, 38–43, 1958.)

Ersetzt man die Biuretreaktion von Proteinen und Peptiden durch diejenige mit Kupferdiäthyldithiocarbaminat, so lassen sich bei der spektralphotometrischen Bestimmung der dabei entwickelten Farbintensität kleinste Mengen von Proteinen und Peptiden quantitativ nachweisen. Die leichtdurchführbare Schnellmethode erbringt gegenüber der *Kjeldahl*-Bestimmung eine Empfindlichkeitssteigerung um den Faktor 10^3.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bayer, I. (Labor. d. Ungarisch. Pharmakopöekommission, Budapest). **Papierchromatographische Identifizierung von Emetin.** (Naturwiss. **45**, 184 bis 185, 1958.)

Aufsteigendes Verfahren mit Butanol/Eisessig/Wasser 40:8:20, Sprühmittel: 10% Chlorogenlösung mit Eisessigzusatz (filtriert); Nachweis durch im UV orangegelbe Fluoreszenz (vielleicht oxydiert auf den Chromatogrammen das Emetin zu Rubremetin, möglicherweise durch eine Zwischenstufe bläulicher Fluoreszenz vorübergehend gebildeten o-Methylpsychrotins).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schmid, K., M. B. MacNair u. *A. F. Burgi* (Dept. of Med., Harvard Univ. Med. School, u. Med. Serv. of the Mass. General Hosp., Boston, Mass., USA). **Chromatographische Trennung und Reinigung saurer Proteine an carboxylierten Ionenaustauschern.** (J. Biol. Chem. **230**, 853–864, 1958.)

Beschreibung einer Methode zur Fraktionierung saurer niedermolekularer Proteine an carboxylierten Ionenaustauschern. Diese wurde zur Nachreinigung saurer Glycoproteine verwendet, die durch Ausnützung von Löslichkeitsunterschieden isoliert worden waren. Die stark löslichen Proteine des normalen menschlichen Plasmas, besonders Orosomucoid und bestimmte α_2-Glycoproteine wurden direkt aus der überstehenden Lösung der COHN-Fraktion V (Methode 6) gewonnen und gleichzeitig voneinander getrennt. Ein einfacher Zusammenhang zwischen den charakteristischen Elutionswerten und den isoelektrischen Punkten der niedermolekularen Proteine wurde aufgefunden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Arendt, I. und *H. J. Schenk* (Chemisch-Technologisches Laboratorium der Siemens-Schuckertwerke, Kabelwerk, Berlin-Siemensstadt). **Analyse von Polyestern mit Hilfe der Papierchromatographie.** (Kunststoffe **48**, 111–113, 1958.)

Es wird ein einfaches papierchromatographisches Verfahren zur – bisher nur schwierig durchzuführenden – quantitativen Analyse von handelsüblichen Polyestern beschrieben. Nach einer Verseifung des Polyesters mit alkoholischer Kalilauge wird das Dicarbonsäurengemisch mit Hilfe von Kationenaustauschern abgetrennt. Anschließend werden die Dicarbonsäuren mit einem Phenol/Wasser/Ameisensäure-Gemisch und die Glykole in der ersten Phase mit Chloroform/Äthanol und in der zweiten Phase mit wassergesättigtem Äther chromatographiert.

Das Verfahren gestattet eine quantitative Trennung von mindestens 7 Dicarbonsäuren und 8 Glykolen nebeneinander.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Fijolka, P., J. Lenz u. *F. Runge* (Laboratorium für Kunststoffe der deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof und Institut für technische Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle/Wittenberg). **Analytische Untersuchungsmethoden für Polyester. Über Umwandlungen der Doppelbindung bei der Verseifung ungesättigter Polyester.** (Makromol. Chemie **26**, 61–66, 1958).

Bei der Verseifung ungesättigter Polyester mit alkoholischer Kalilauge findet eine Anlagerung von Alkohol oder Wasser an die Doppelbindung statt. Es bilden sich aus der als Säurekomponente verwendeten Malein- oder Fumarsäure Alkoxybernsteinsäure bzw. Äpfelsäure, die durch quantitative Bestimmung der Alkoxy- bzw. Hydroxylgruppen und durch qualitative Reaktionen nachgewiesen wurden. Auf Grund dieser Umsetzungen entziehen sich bis zu 80% der Doppelbindungen der Bestimmung.

Da diese Reaktion in wäßriger Lösung nicht eintritt, muß die Verseifung von Polyestern zur quantitativen Bestimmung mit wäßriger Kalilauge erfolgen. *H. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

Cremer, E. u. *L. Roselius* (Phys.-Chem. Inst. der Univ. Innsbruck, Österreich). **Gaschromatographie.** (Angew. Chemie **70**, 42–50, 1958.)

Nach einem einleitenden Überblick über die historische Entwicklung der Gaschromatographie wird ihr Prinzip und die Meßmethodik beschrieben. Die empirischen Ergebnisse führen zu bestimmten für ein Chromatogramm charakteristischen Größen wie Durchbruchszeit, Verweilzeit, Verzögerungszeit, Halbwertsbreite, R_f-Wert und Retentionsvolumen, die im theoretischen Teil sowohl kinetisch als auch statistisch-thermodynamisch definiert und zueinander und zu den als Maß für die Güte der Säule benutzten Größen in Beziehung

gesetzt werden. In neueren Untersuchungen der Autoren wurden die Trennung von Sauerstoff und Stickstoff, die Bestimmung von Adsorptionswärmen der Edelgase an Aktivkohle und die Prüfung von Katalysatoroberflächen behandelt. Es werden 42 Literaturstellen zitiert.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Repke, K. (Inst. f. Med. u. Biol. d. Dtsch. Akad. d. Wiss. Berlin, Arbeitsbereich Chemie, Berlin-Buch). **Über Digitoxin-Metaboliten bei der Ratte.** (Naturwiss. **45**, 94, 1958.)

Nach Digitoxingaben wird das isolierte Steroidmaterial in den Systemen Xylol- oder Benzol-Methyläthylketon/Formamid 1:1 und Chloroform/Tetrahydrofuran/Formamid 50:50:6½ papierchromatographisch untersucht und der Metabolit außer im Harn auch noch in einer Reihe von Geweben gefunden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Wiedermann, D. und *M. Pospíšil* (Inst. f. allg. u. exper. Path., mediz. Fakult. d. Masaryk Univ., und Biophysik. Instit., Tschechoslovak. Akad. d. Wiss.). **Die papierelektrophoretischen Lipoproteinveränderungen im Serum von Kaninchen nach letaler Röntgen-Strahlendosis.** (Naturwiss. **45**, 92, 1958.)

Die Zunahme der Serumlipoide durch Bestrahlen beruht auf jener der β-Lipoproteinfraktion. Von dem α-Komplex differenziert sich ein als α_2 bezeichneter Komplex, während der restliche α_1 die anfängliche elektrophoretische Beweglichkeit beibehält. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Selim, A. S. M., M. E. A. Ramadan u. *M. M. El-Sadr* (Dept. of Biochem., Abbassia Fac. of Med., Ein Shams Univ., Cairo, Ägypten). **Zink- und Kobaltpikrate als Reagenzien zur spezifischen Fällung von Glykokoll aus Proteinhydrolysaten.** (J. Biol. Chem. **230**, 157–161, 1958.)

Glykokoll läßt sich aus Proteinhydrolysaten direkt als Komplexsalz mit Zink- und Kobaltpikraten ausfällen. Aus den entstehenden Komplexsalzen ist eine Isolierung durch Zersetzung mit Schwefelsäure mit guter Ausbeute und in ziemlicher Reinheit möglich. Nach Abtrennung des Glykokolls lassen sich beim Verfahren nach dieser Methode die übrigen Aminosäuren aus dem Proteinhydrolysat noch ohne weiteres isolieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stegemann, H.* und *H. F. Griffin* (Med. Forsch.-Anst. d. Max-Planck-Ges. [Silikose-Lab.], Göttingen). **Ein hochempfindliches, spezifisches Sprühreagenz zum Nachweis von Oxyprolin. (Naturwiss. **45**, 263–264, 1958.)

Spezifisch auf Oxyprolin, auch gegenüber Prolin, ist das Rotblau nach Besprühen mit *m*/50 Chloramin-T-Lösung und später *Ehrlich*scher Aldehydlösung. Lösungsmittel der Substanzen: Aceton/0,1% wäßriger Ammoniak 3:1.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mikeš, O.* u. *V. Holeysovský* (Biochem. Abt., Chem. Inst., Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., Prag, Tschechoslowakei). **Über Eiweißstoffe. 41. Nachweis von schwefelhaltigen Aminosäuren und deren Peptiden mittels Diagonalchromatographie, Diagonalelektrophorese und Elutions-Oxydations-Technik. (Chem. listy **51**, 1497, 1957; Coll.Czechosl. Chem. Comm. **23**, 524–528, 1958.)

Eine papierchromatographische Nachweismethode für Methionin und Methioninsulfon wurde ausgearbeitet, ebenso eine neue selektive Methode für die Abtrennung einer bestimmten Komponente aus einem Gemisch durch die sog. Diagonalchromatographie. Diese beruht auf der Abweichung der nachzuweisenden Komponente von der Diagonalen der übrigen Komponenten bei der zweidimensionalen Chromatographie im gleichen Lösungsmittel. Dieses Analysenverfahren wurde im Falle des Cysteins auch auf die zweidimensionale Elektrophorese angewandt. Die Diagonalelektrophorese ist gleichfalls für den Nachweis einer Komponente in einem Substanzgemisch allgemein anwendbar, welche nach der Ausführung einer chemischen Reaktion am Papier ihre Wanderungsgeschwindigkeit zum Unterschied von den übrigen Komponenten ändert und damit von der Diagonale abweicht, welche von den anderen Komponenten des Gemisches gebildet wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Weidner, G. (Pharmaz. Inst. d. Humboldt-Univ. Berlin). **Über den Nachweis von Phenyläthylaminderivaten auf Papierchromatogrammen mittels Isatinreagenz.** (Naturwiss. **45**, 185–186, 1958.)

Für eine Reihe der als Mimetica des Sympathicus gebräuchlichen Derivate werden neue zur Diagnostizierung geeignete *Farbreaktionen* mitgeteilt. Vorhandene OH-Gruppen sind für die Farbbildung nur wichtig, insofern das die NH_2-Gruppe tragende C-Atom eine zusätzliche Alkylsubstitution zeigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Guthmann, K. (Düsseldorf). **Staubgehaltmessung in Industriegasen. IV. Teil.** (ATM Lieferung 263, 263–264, 1957, ATM-Blatt V 1286–12.)

Im Anschluß an den III. Teil (ATM-Blatt V 1286–11, Okt. 1957) werden weitere Einzelheiten, besonders die Genauigkeit von Staubmessungen betreffend, besprochen. *F. Peters* (Hagen/W.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Köhler, W. (Berlin-Charlottenburg). **Beitrag zum chemischen Verhalten organischer Kunststoffe gegenüber ätherischen Ölen.** (Werkstoffe u. Korrosion **8**, 487–491, 1957.)

Untersucht wurde das Verhalten verschiedenartiger organischer Kunststoffe gegenüber der Einwirkung von Dämpfen, die verschiedene ätherische Öle entwickeln, und gegenüber der Einwirkung von alkoholischen Lösungen der gleichen ätherischen Öle. Die Kunststoffe zeigten hierbei ein stark unterschiedliches Verhalten. Einige wurden überhaupt nicht angegriffen, andere gingen unter mehr oder weniger stark in Lösung. In einigen Fällen nahmen die Versuchsproben sogar tropfklare flüssige Konsistenz an. *F. Peters* (Hagen/W.)

Niven, C. D. (Div. of Applied Phys., Nat. Res. Council, Ottawa, Canada). **Protonenwanderung in hydrophilen organischen Filmen.** (Trans. Far. Soc. **54**, 441–445, 1958.)

Der elektrische Widerstand dünner Gelatinefilme wurde unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Es sollte untersucht werden, warum diese Filme auf Wärmestrahlung wie anorganische Thermistoren reagieren. Es zeigte sich, daß der Wider-

stand mit der Einwirkungsdauer eines starken elektrischen Feldes wuchs und nur sehr langsam bei Ausschaltung des Feldes auf den normalen Wert zurückging. Dieser Punkt wird in Verbindung mit der *Riehl*schen Theorie (Kolloid-Z. **151**, 66, 1957; Naturwiss. **43**, 154, 1956) diskutiert, und es wird darauf hingewiesen, daß eine deutliche Ähnlichkeit besteht zwischen der thermischen Erzeugung von freien Elektronen oder „Löchern" als Ladungsträgern in anorganischen Thermistoren und freien Protonen als Ladungsträgern in organischen hydrophilen Filmen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Meyerhoff, G. (Inst. f. Physik. Chemie der Univ. Mainz). **Zur Bestimmung von Molekulargewichten und ihrer Verteilung bei unfraktionierten Polymeren.** (Z. f. Elektrochem. **61**, 1249–1256, 1957.)

Das Molekulargewicht 3 verschiedener Polystyrole wurde einmal mit der Ultrazentrifuge und aus Diffusionsmessungen und dann durch Osmose und ebullioskopische Messungen ermittelt. Man erhält dabei in einem Falle den Gewichtsmittelwert und im anderen das Zahlenmittel. Für polymolekulare Substanzen gehen in die Formel für das Molekulargewicht ein: Die Diffusions- und Sedimentationskonstante für das Gewichtsmittel D_m bzw. S_w. Häufig genügt, wie der Verfasser auch für Polystyrole zeigen konnte, die übliche Berechnungsart aus den Konstanten S_{max} und einer Diff.-Konstanten D_A, die zwar nicht eindeutig definiert ist, sich aber durch geringeren Rechenaufwand auszeichnet.

Wegen der Durchlässigkeit der Membranen für kleine Moleküle konnte das Zahlenmittel nicht hinreichend genau erhalten werden. Erst durch Umfällen und durch Kombination mehrerer Meßverfahren gelangt man zu brauchbaren Aussagen. Dabei werden naturgemäß nur die höher aggregierten Moleküle erfaßt. Die Gewichtsmittelwerte waren dagegen auch für die unfraktionierten Proben zuverlässig zu bestimmen.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Wesslau, H. (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim/Ruhr). **Über Molekulargewichtsverteilungen von Niederdruckpolyäthylenen. 2. Mitteilung: Bemerkungen zur Fraktionierung von Polyäthylenen.** (Makromol. Chemie **26**, 96–101, 1958.)

Es wird das bekannte Verfahren zur Fraktionierung von Polyäthylen durch fraktioniertes Lösen des Polymeren von einer Sandsäule mit dem üblichen Fällungsverfahren verglichen. Die Ergebnisse stimmen – entgegen berechtigten theoretischen Bedenken dem Lösungsverfahren gegenüber – ausgezeichnet überein. Die Gesamtdauer und der Substanzverlust sind bei dem Lösungsverfahren wesentlich geringer.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Wesslau, H. (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim/Ruhr). **Über Molekulargewichtsverteilung von Niederdruckpolyäthylenen. 3. Mitteilung: Niederdruckpolyäthylen mit enger Molekulargewichtsverteilung.** (Makromol. Chemie **26**, 102–118, 1958.)

Es wurde durch Polymerisation von Äthylen mit Hilfe von Katalysatoren folgender Art

$$m\ TiCl_3 + n\ TiX_4 + p\ RA\ lX_2$$

eine Reihe von Polymeren hergestellt und die Abhängigkeit der Molekulargewichtsverteilung von der Zusammensetzung der Katalysatoren untersucht. Ist X = Cl, so besitzen die Polymeren eine breite Molekulargewichtsverteilung ($6 < U < 13$). Sind dagegen X nur zum Teil Halogen, zum Teil aber Alkoxyl- oder Aroxylreste, so ist die Molekulargewichtsverteilung der hergestellten Polymeren bedeutend enger ($2 < U < 4$). Damit ist bewiesen, daß die bekannte breite Molekulargewichtsverteilung von Niederdruckpolyäthylen keine notwendige Folge der Heterogenität der Katalyse ist.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Schildknecht, C. E. (Stevens Institute of Technology, Hoboken, N. J., USA). **Fortschritte auf dem Gebiet der ionischen Polymerisation von Vinylmonomeren.** (Ind. Eng. Chem. **50**, 107–114, 1958.)

Der Verfasser gibt einen kurzen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Kenntnisse auf dem Gebiet der ionischen Polymerisation von Vinylverbindungen. Es werden neben der Erwähnung eigener Ergebnisse die neuesten Arbeiten vieler Autoren berücksichtigt und auf die sich ergebenden technischen Möglichkeiten hingewiesen.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Bamford, C. H. u. *E. F. T. White* (Courtaulds Ltd., Research Laboratory, Maidenhead, Berks., England). **Molekulargewichts- und Zusammensetzungsverteilung von Block-Copolymeren, die nach der tertiären Basen-Methode hergestellt sind.** (Trans. Far. Soc. **54**, 278–286, 1958.)

Es werden für die Molekulargewichts- und Zusammensetzungsverteilungsfunktionen von Block-Copolymeren, die nach der Methode der tertiären Basen hergestellt sind, Gleichungen abgeleitet. Einige Besonderheiten der Funktionen werden diskutiert. Es wird gezeigt, daß das Copolymere eine breite Molekulargewichts- und Zusammensetzungsverteilung besitzt, wenn das primäre Polymere nicht fraktioniert wird.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Bamford, C. H. u. *E. F. T. White* (Courtaulds Ltd., Research Laboratory, Maidenhead, Berks., England). **Die Herstellung von Block-Copolymeren mit der tertiären Basen-Methode.** (Trans. Far. Soc. **54**, 268–277, 1958.)

Die Synthese von Block-Copolymeren mit Hilfe der tertiären Basen-Methode, speziell angewendet auf das System Methylmethacrylat (A)-Acrylnitril (B), wird beschrieben. Es wurde zur Bestimmung der Übertragungskonstanten der Kette und der tertiären Basenendgruppe des Polymethylmethacrylates bei der Polymerisation des Acrylnitrils eine Methode verwendet, die auf eine Kenntnis des Molekulargewichtes des gebildeten Copolymeren verzichtet und die Annahme eines konstanten Abbruchskoeffizienten nicht einschließt. Die Bedingungen, die die Reinheit, d. h. die Abwesenheit von Pfropf- und Homopolymeren, des Copolymeren bestimmen, wurden diskutiert. Es wurden Copolymere $A_n B_n$ ($240 > n > 80$ und $10000 > m > 900$) in brauchbarer Reinheit hergestellt. Durch Disproportionierung der Endgruppen entstandenes Polymethylmethacrylat polymerisiert mit Acrylnitril unter Bildung von Pfropfpolymerisation.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Bailey, F. E., jr., *G. M. Powell* u. *K. L. Smith* (Research Department, Union Carbide Chemicals Co. South Charleston W., Va., USA). **Polymere**

des Äthylenoxydes mit hohem Molekulargewicht. 2. Eigenschaften in Lösung. (Ind. Eng. Chem. **50**, 8—11, 1958.)

Es werden verschiedene Lösungsmittel für Polyäthylenoxyd angegeben. Mit Wasser ist es in allen Verhältnissen mischbar, die Lösungen besitzen eine „obere Löslichkeitstemperatur". Bei geringeren Wasserkonzentrationen wirkt dieses als Weichmacher.

Wäßrige Lösungen des Polyäthylenoxydes gehorchen schon bei sehr geringen Konzentrationen nicht mehr dem *Newton*schen Gesetz, die Viskosität wird daher auch in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit gemessen. Die *Hugginsc*he Konstante ist für Polyäthylenoxyd mit einem Wert von ~ 3 ungewöhnlich groß.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Wagner, H. B. (College of Engineering, Rutgers University, New Brunswick, N.J., USA). **Kontrollierte Bortrifluoridkatalyse bei Epoxylpolymerisationen.** (J. Polymer Sci. **26**, 329—332, 1957.)

Eine neue Methode, die die Verwendung von Bortrifluorid als Katalysator für Epoxypolymerisationen gestattet, wird beschrieben. Die große negative Wärmetönung, die normalerweise diese katalytische Reaktion begleitet, wird durch eine langsame Abgabe des Katalysators vermieden.

Diese langsame Abgabe wird erreicht durch Verwendung des Katalysators in Form eines Bortrifluorid-Äthylätherkomplexes, der auf einer besonderen Trägersubstanz adsorbiert und mit einer Paraffinschicht umgeben ist.

Unter Verwendung dieses Katalysatorsystems verläuft die Reaktion genügend langsam, ohne eine Anwendung äußerer Wärmezuführung zu verlangen. Die Polymerisation ist zum Großteil nach wenigen Minuten beendet. Die physikalischen Eigenschaften des Polymerisates sind, verglichen mit den nach den üblichen Verfahren hergestellten Produkten, zufriedenstellend.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Smith, K. L. u. *R. van Cleve* (Research Department, Union Carbide Chemicals Co. South Charleston W., Va., USA). **Polymere des Äthylenoxydes mit hohem Molekulargewicht. 3. Plastische Eigenschaften.** (Ind. Eng. Chem. **50**, 12–16, 1958.)

Die plastischen Eigenschaften von Polyäthylenoxyd beruhen auf drei Hauptcharakteristiken: dem außerordentlich hohen Molekulargewicht, dem sehr hohen Grad an Kristallinität (~ 95%) und der großen Beweglichkeit der Äthylenoxydkette.

Die Dichte des Polymeren beträgt 1,15–1,26. Die thermoplastischen Eigenschaften bleiben auch oberhalb des Schmelzpunktes von ~ 65°C erhalten. Dieser ist nur sehr wenig vom Molekulargewicht abhängig. Polyäthylenoxyd ist trotz seiner großen Wasserlöslichkeit gegen Luftfeuchtigkeit relativ beständig.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Hill, F. N., F. E. Bailey jr. u. *J. T. Fitzpatrick* (Research Department, Union Carbide Chemical Co. South Charleston W., Va., USA). **Polymere des Äthylenoxydes mit hohem Molekulargewicht. 1. Polymerisation mit Erdalkalikarbonat-Katalysatoren.** (Ind. Eng. Chem. **50**, 5–7, 1958.)

Es wird die Polymerisation von Äthylenoxyd mit Calcium-, Strontium- und Bariumcarbonaten als Katalysatoren beschrieben. Die Wirksamkeit der Katalysatoren hängt weitgehend von adsorbierten Wasserspuren ab, Fremdionen, besonders Nitrat, stören stark.

Die Polymerisation zeigt eine Induktionsperiode, deren Länge der Geschwindigkeit der folgenden Reaktionen annähernd umgekehrt proportional ist. Die Konzentration der Katalysatoren beträgt je nach Aktivität 0,1 bis 5%, die Reaktionstemperatur 70 bis 100°C. Die Aktivität von Strontiumcarbonat ist wesentlich größer als diejenige von Calcium- und Bariumcarbonat.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Alter, H.* u. *W. Soller* (Applied Science Research Lab., Univ. of Cincinnati, Cincinnati 21, Ohio, USA). **Die molekulare Struktur als Grundlage für die Adhäsion. Bestimmung der Haftfestigkeit von Epoxyd-Polymeren durch Messungen mit der Ultrazentrifuge. (Ind. engg. Chem. **50**, 922–927, 1958.)

Die Haftfestigkeit von Epoxyd-Polymeren auf Stahl beruht wahrscheinlich auf der Adsorption des Polymeren, die vor dem Härten des Kunststoffs eintritt, an der Stahloberfläche. Der Adsorptionsprozeß erreicht niemals das Gleichgewicht, so daß die Adhäsion abhängig ist von der Annäherung an das Gleichgewicht.

Man kann annehmen, daß die Haftfestigkeit des Polymeren den gleichen Tendenzen folgt, wie sie im Hinblick auf Konzentration und Molekulargewicht bei der Adsorption aus einer Lösung an einer festen Oberfläche beobachtet wird, d. h. sie nimmt ab mit wachsender Kettenlänge bei konstanter Konzentration und nimmt zu mit steigender Konzentration und konstanter Kettenlänge. Die molekulare Biegsamkeit (molecular flexibility) des gehärteten Materials erhöht ebenfalls die Haftfestigkeit. Die Aminogruppen des Härters werden offenbar bevorzugt von der Stahloberfläche adsorbiert; Seitenketten von nicht umgesetztem Härter nehmen außerdem am Adsorptionsprozeß teil.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Clair, W. E. S.* u. *R. H. Moult* (Verona Research Center, Koppers Co., Inc., Pittsburgh, Pa., USA). **Raumtemperatur-gehärtete Resorcinol-Epoxyde als Klebemittel für Metalle. (Ind. engg. Chem. **50**, 908–911, 1958.)

Handelsübliche Epoxyd-Harze, Glycidyläther aus Bisphenol A und Epichlorhydrin, sind gute Klebemittel für Aluminium, Kupfer und Stahl. Die Bindungsfestigkeit beruht auf der Polarität der Metalloberfläche. Die Ermittlung der am besten geeigneten Ätherharze, Härterzusätze, Weichmacher und Lösungsmittel für leichte Anwendbarkeit bei der größten Klebefestigkeit wird beschrieben. Auf die Anwendung im Flugzeugbau, wo Hitze- und Druckhärtung wegen Metallstrukturschädigung oft nicht durchgeführt werden können, wird hingewiesen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Black, J. M.* u. *R. F. Blomquist* (Forest Products Lab., Madison, Wis., USA). **Der Einfluß der Metalloberflächenbeschaffenheit auf die Hitzebeständigkeit von Adhäsionsverbindungen. (Ind. engg. Chem. **50**, 918–921, 1958.)

Die hohe Beständigkeit von Aluminium-Aluminium-Klebverbindungen, die mit einem Klebemittel vom Phenol-Epoxyd-Typ (FLP 878) gemacht wurden, bei thermischer Beanspruchung – etwa 300°C – wird aufgehoben, wenn die Aluminiumoberfläche vorher mit Kupfer oder Eisen beladen wird. Bei rostfreiem Stahl hat Eisen jedoch die entgegengesetzte Wirkung. Die geringe Wider-

standsfähigkeit von Phenol-Epoxyd-Klebverbindungen bei rostfreiem Stahl gegenüber Hitzeeinwirkung kann durch Anwendung von Zink- oder Cer-Naphthenat verbessert werden, außerdem durch geringe Mengen anorganischer Substanzen wie Mangandioxyd, Aluminiumoxyd, Zinnsulfid, Arsentrioxyd und Antimontrisulfid. Es wird angenommen, daß diese Stoffe die katalytische Wirkung des Eisens auf die Lösung der Klebverbindung bei hoher Temperatur verhindern.

Weitere Untersuchungen zeigen die Überlegenheit von bestimmten Polyamiden und Butadien-Copolymeren gegenüber den Phenyl- und Epoxyd-Harzen in Bezug auf die Hitzebeständigkeit der Klebverbindungen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Kratky, O.* u. *R. Breiner* (Inst. f. Physik. Chemie d. Univ. Graz, Österreich). **Röntgenographische Untersuchungen zur übermolekularen Struktur von Vinyon N. (Makromol. Chemie **26**, 92–95, 1958.)

Die Zuordnung der an wenig gequollenem unorientierten Vinyon N aufgefundenen Kleinwinkelinterferenz bei 171 Å wird versucht. An merklich orientierten Präparaten tritt in der gleichen Gegend nur am Meridian eine deutliche Inflexion auf, womit die Natur der Interferenz als Meridianreflex als erwiesen angesehen wird. An trockenen Vinyon N-Fäden wurden derartige Reflexe nicht gefunden. *Rolf Duden* (Frankfurt a. M.)

Stivala, S. S.* u. *W. J. Powers* (Ordnance Corps Plastics Lab., Picatinny Arsenal, Dover, N. J. USA). **Verbesserte stoßfeste Epoxyd-Klebemittel. (Ind. engg. Chem. **50**, 935–938, 1958.)

Untersuchungen von lösungsmittelfreien Epoxydharzen, die als Metallklebemittel bei Raumtemperatur aushärten sollen, werden beschrieben. Der Einfluß von Härtern und Weichmachern auf Scherwiderstand und Stoßfestigkeit wird ermittelt, und die besten Kombinationen werden herausgestellt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Trivisonno, N. M., L. H. Lee* u. *S. M. Skinner* (Case Inst. of. Technol., Cleveland 6, Ohio, USA). **Haftfähigkeit von Polyester-Harzen auf vorbehandelten Glasoberflächen. (Ind. engg. Chem. **50**, 912 bis 917, 1958.)

Die Einwirkung eines die Glasoberfläche angreifenden Agens beeinflußt die Haftfestigkeit zwischen Glas und Kunststoff, in diesem Fall einer Kombination von ungesättigtem Polyester und Styrol. Substanzen, die sowohl mit der Glas- als auch mit der Kunststoffoberfläche reagieren, wie Methacrylatochromchlorid, Vinyltrichlorsilan und Toluylisocyanat, verbessern die Bindungskraft erheblich. Einige Polymeren-Typen von Polyvinylbutyral-Neopren oder Phenyl-Neopren setzen die Bindungsfestigkeit ebenfalls herauf, wahrscheinlich deshalb, weil sie eine flexible Schicht bilden, die die durch Schwund des Polyesterharzes während der Polymerisation hervorgerufene Spannung zwischen Glas und Kunststoff ausgleicht. Kombination beider verbessernder Eigenschaften ermöglicht eine ausgezeichnete Klebverbindung zwischen den Materialien.

Die Untersuchung und Diskussion der elektrischen Erscheinungen bei der Verbindung Kunststoff-Glas zeigt, daß Ladungsverschiebungen in der Grenzschicht auftreten, die für die beim Bruch der Verbindung auftretenden Erscheinungen wie Prasseln und blaue Lichteffekte verantwortlich sind.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Zinke, A., R. Ott* u. *F. H. Garrana* (Inst. f. Organ. u. Pharm. Chem. d. Univ. Graz, Österreich) **Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. 28. Mitt.: Über lineare und cyclische Mehrkernmethylenphenole II. (Monatsh. Chem. **89**, 135–142, 1958.)

Durch Hydrierung, Abbau und durch Vergleich des Verhaltens linearer Mehrkernverbindungen beim Härtungsprozeß von Phenol-Formaldehydharzen wurde erneut eine experimentelle Nachprüfung der Annahme durchgeführt, nach der bestimmte Härtungsprodukte von Phenolalkoholen cyclische Struktur besitzen sollen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Gent, A. N. (British Rubber Producers' Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts., England). **Kristallisation in Naturgummi. V. Chemisch modifizierter Gummi.** (J. Polymer Sci. **28**, 257–264, 1958.)

Beschreibung von Messungen über Geschwindigkeit und schließlichen Umfang der Kristallisation bei einer Temperatur von — 25° in Naturgummi, der durch chemische Veränderung der Seitengruppen der Gummimolekel modifiziert war. Als Zusätze fanden 6 Thiolsäuren Verwendung. Ihre Wirksamkeit hinsichtlich der Verzögerung der Kristallisation wird mit der früher für Peroxydverzweigung berichteten verglichen, sowie mit dem durch eine einfache Theorie der Kristallkeimbildung vorausgesagten Wert. Die Meßwerte liegen aber im allgemeinen höher. Die möglichen Ursachen dieser Diskrepanz werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Richter, G. u. *D. Woermann* (Max-Planck-Inst. f. phys. Chem., Göttingen). **Über die Selektivität von Ionenaustauschern mit seifenähnlichen Strukturelementen.** (Z. phys. Chem., N.F. **15**, 454–457, 1958.)

Zur Herstellung selektiver Austauscher wurden Polyseifen direkt bzw. einzelne Seifenionen vernetzt, um eine höhere Kapazität des Austauschers zu erzielen. Als Polyseife wurde ein teilweise (40%) mit Dodecylbromid quaternisiertes, mit 1% Divinylbenzol vernetztes Polyvinylpyridin ausgewählt und seine Selektivität gegenüber Chlor- und Bromionen untersucht. Wird der Dissoziationsgrad der nicht quaternisierten Pyridingruppen eines solchen Austauschers variiert, so ändert sich der Wassergehalt nicht wie bei einem Gel, sondern er bleibt über einen großen Bereich des Dissoziationsgrades praktisch konstant und steigt innerhalb eines kleines Intervalles bis zu einem Sättigungswert an. Der kritischen Konzentration in Seifenlösungen entspricht im Austauscher ein „kritischer Abstand" der im organischen Gerüst verankerten Seifenschwänze. Die Folgen der Variation des Abstandes werden hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Selektivität des Austauschers diskutiert. Es wird vermutet, daß Austauschersysteme, in denen sich die Seifenschwänze möglichst unbehindert durch die organische Gerüstsubstanz assoziieren können, ein entsprechend größeres Unterscheidungsvermögen zeigen werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fromandi, G. u. *S. Reissinger* (Anwendungstechn. Abt. d. Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen). **Zur Problematik des Heißmischens von Kautschuk. Mitt. 1. Einfluß der Mischbedingungen auf die Anvulkanisation von Kautschukmischungen und die mechanischen Eigenschaften ihrer Vulkanisate.** (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 3–8, 1958.)

Da bei den modernen Heißmischverfahren die Gefahr des Auftretens von Anvulkanisationsstörungen besteht, wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht, in welcher Weise das Anvulkanisationsverhalten von Mischungen mit N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid durch Änderungen der Mischungstemperatur (120–180°C) und der Verarbeitungsbedingungen beeinflußt wird. Die Prüfungen wurden dabei an Laufflächenmischungen aus Naturkautschuk (smoked sheets) und cold rubber (GRS 1500) mit einigen hochaktiven Rußtypen vorgenommen. Im Verlaufe der Untersuchungen zeigte sich, daß es beim Heißmischen von Sulfenamiden bei unzweckmäßigem Vorgehen zu einer Verminderung der Vulkanisationsverzögerung und infolgedessen zu einer Beeinträchtigung der Verarbeitungssicherheit kommen kann. Diese Beeinflussung des Vulkanisationsverhaltens kann dadurch erklärt werden, daß bei hohen Temperaturen eine Zersetzung des Sulfenamids eintritt, und daß die dabei auftretenden Spaltprodukte (Mercaptobenzothiazol und Amin) als Beschleuniger wirksam sind.

Die thermische Vorbehandlung der sulfenamidhaltigen Mischungen muß daher so geleitet werden, daß die u. a. auch durch den Mischungsaufbau beeinflußbare Zersetzungstemperatur nicht vorzeitig erreicht wird.

M. Cherubim (Hannover)

Schuur, G. (Rubber-Stichting, Delft, Holland). **Die Beschaffenheit der Partikeloberfläche bei Hevea-Latex, Pasten von Kautschukhydrochlorid und Polyvinylchlorid.** (J. Colloid Sci. **12**, 538–548, 1957.)

Die scheinbare Viskosität von Kautschukhydrochlorid-Dispersionen in Plastikatoren wie Dibutylphthalat und Trikresylphosphat wird durch Zusatz von Aminen, sowie durch Oxydation oder Methylierung der Partikeloberfläche beträchtlich beeinflußt. Ähnlich verhalten sich Polyvinylchlorid-Pasten. Die experimentellen Ergebnisse können erklärt werden, wenn man annimmt, daß sich an der Oberfläche der Kautschukhydrochlorid-Teilchen Carboxylgruppen befinden. Bei der Oxydation von ursprünglichen Latices nimmt die Zahl der Carboxylgruppen zu und infolgedessen steigen die scheinbare Viskosität und die Stabilität der Latices an. *M. Cherubim* (Hannover)

van Pul, B. I. C. F. (Kautschuk-Forschungsinst. T.N.O. Delft, Niederlande). **Über den Einfluß von Alterungs- und Ozonschutzmitteln auf die Ozonbeständigkeit von Vulkanisaten aus Naturkautschuk.** (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 36–37 1958.)

Mit Hilfe einer besonderen, bereits früher erwähnten Apparatur zur Prüfung der Ozonrissigkeit von Vulkanisaten wurde die Wirkung von rd. 30 Alterungsschutzmitteln in Naturkautschuk-Vulkanisaten bei niedriger Ozonkonzentration unter statischen und dynamischen Bedingungen geprüft. Die dabei festgestellten Differenzen in der Wirkung als Antiozonantien führten zu einer Einteilung der Alterungsschutzmittel in fünf, nach ihrer Wirksamkeit gestaffelte Gruppen. Eine Erhöhung der Konzentration der Alterungsschutzmittel von 1 bis auf 6 Tle. in der Grundmischung brachte nur in einigen Fällen eine Verbesserung der Ozonbeständigkeit mit sich. Ein Zusammenhang zwischen der Ozonschutzwirkung der Mittel und ihrer chemischen Struktur ist nicht ausgeschlossen. Die beste Schutzwirkung wurde bei p-Phenylendiamin-Derivaten festgestellt, während z. B. phenolische Gruppen keine brauchbaren Verbesserungen ergaben. *M. Cherubim* (Hannover)

Minoura, Y., Y. Mori und *M. Imoto* (Inst. of Polytechnics, Osaka City Univ., Osaka, Japan). **Vinylpolymerisation XXI. Die Polymerisation von Styrol bei Gegenwart von Naturkautschuk.** (Makromol. Chem. **24**, 205—221, 1957.)

Für die Polymerisation von Styrol bei Anwesenheit verschiedener Naturkautschukmengen wurden die Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols und die Konstante der Kettenübertragung der Polystyrolradikale auf die Kautschukmoleküle gemessen. Die für die Konzentrationsabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit empirisch gefundene Gleichung konnte auch theoretisch abgeleitet werden. Weiterhin wurde gefunden, daß der Pfropfwirkungsgrad, das ist der Quotient aus der Menge des Pfropfpolymerisates und der Gesamtmenge an polymerisiertem Styrol, mit zunehmender Kautschukkonzentration und mit der Abnahme an Monomerem und Initiator größer wird.

M. Cherubim (Hannover)

Kirchhof, F. (Neulussheim, Baden). **Zur Kenntnis der flüssigen Thiokole, insbesondere von Thiokol Liquid Polymer LP-2. II. Teil.** (Kautschuk u. Gummi **10**, WT 227—232, 1957. [Forts. von Kautschuk u. Gummi **10**, WT 176—178, 1957]).

Der durch die Reaktion zwischen Piperidin und den Thiolendgruppen des flüssigen Thiokols LP-2 acidimetrisch ermittelte Piperidinverbrauch übersteigt etwas den auf Grund des Molekulargewichtes 3980 – bei Absättigung der beiden Thiolendgruppen – zu erwartenden Wert. Dieser Mehrverbrauch, der auch bei der jodometrischen Thioltitration gefunden wurde, wird durch das Vorhandensein seitenständiger Thiolgruppen verursacht. Durch Schwefelbestimmungen konnte festgestellt werden, daß bei der Azetonextraktion der Piperidin-Reaktionsprodukte das Piperidin großenteils als Sulfit in den Extrakt geht. Zunächst bilden sich bei der Umsetzung zwischen Thiokol LP-2 und Piperidin, die sich auch mit Hilfe von Farbindikatoren verfolgen läßt, Piperidinium-Mercaptide, aus denen dann unter gleichzeitiger Bildung von einfachen Sulfidbrücken Piperidiniumsulfide abgespalten werden. *M. Cherubim* (Hannover)

Le Bras, J. (Inspecteur Général Scientifique, Institut Française du Caoutchouc, Paris). **Von modifizierten Naturkautschuken zu Pfropfpolymerisaten.** (Kautschuk u. Gummi **10**, WT 194—200.)

Die seit 1941 vor allem vom Institut Français du Caoutchouc über „modifizierte Kautschuke" veröffentlichten Arbeiten werden kurz zusammengefaßt und an Hand der drei, zur Gewinnung solcher Modifikationen wichtigen Reaktionsarten, der Reaktionen in Lösung, in Emulsion und in der Festsubstanz erläutert. Es wird vorgeschlagen, die Reaktionen, bei denen die Struktur des Kautschuks nur wenig, seine physikalischen Eigenschaften aber

dennoch beträchtlich verändert werden, im Unterschied zum Pfropfen als „Mutationsreaktionen" des Kautschuks zu bezeichnen.

M. Cherubim (Hannover)

Stein, R. S. (Dept. of Chem., Univ. of Massachusetts, Amherst, Mass., USA). **Bestimmung der Steifheit der Kette eines gummiartigen Polymeren.** (J. Polymer Sci. **28**, 83–86, 1958.)

Darlegung einer Theorie des Infrarotdichroismus einer seitenverzweigten, gummiartigen amorphen polymeren Substanz, wobei man voraussetzt, daß der Dichroismus eines typischen Gummis meßbar sei. Das Verhältnis zwischen Dichroismus und Spannung ist unabhängig von Belastung und Ausmaß der seitlichen Vernetzung und dient als Maß für die Anzahl der monomeren Einheiten pro statischem Segment, das ein Index für die Steifheit der Kette ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Williams, G. E. (Manchester). **Plastizitätsprüfung: Reproduzierbarkeit und Korrelation der verschiedenen Prüfmethoden.** (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 8–14, 1958.)

Die vorliegende Arbeit vergleicht die bei Prüfungen mit dem *Williams*-Parallel-Platten-Plastometer, mit dem *Mooney*-Viskosimeter und mit dem *Defo*-Härteprüfer an Naturkautschukmischungen erhaltenen Ergebnisse. Die Ausführungen zeigen, daß über einen breiten Bereich von Naturkautschuk-Füllstoff-Kombinationen die Korrelation zwischen der *Williams*- oder *Mooney*-Plastizität und der *Defo*-Plastizität linear ist. Die Fehlergrenze ist bei Prüfungen mit dem *Mooney*-Viskosimeter am kleinsten, bei den *Defo*-Testen etwas größer und bei den *Williams*-Testen am größten. Das relative Unterscheidungsvermögen der Verfahren hängt von der Plastizität der Mischungen ab; *Mooney*- und *Defo*-Test sind einander ähnlich, während der *Williams*-Test eine geringere Genauigkeit aufweist.

M. Cherubim (Hannover)

Angier, D. J., W. T. Chambers und *W. F. Watson* (British Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City, Herts, England). **Mastikation von Kautschuk. VI. Beziehungen zwischen der Viskosität und dem Molekulargewicht von Naturkautschuk nach der Kaltmastikation.** (J. Polymer Sci. **25**, 129–138, 1957.)

Es wurden die Grenzviskositäten, die *Huggins*-Konstanten, die *Flory-Huggins*schen Konstanten und die osmotischen Molekulargewichte von in Luft und unter Stickstoff mastiziertem Naturkautschuk sowie von unmastiziertem Naturkautschuk gemessen. Ein Vergleich der erhaltenen Werte zeigte, daß die *Huggins*-Konstante, die als ein qualitatives Kriterium für den Verzweigungsgrad angesehen werden kann, bei der Mastikation unter Stickstoff ansteigt. Dieser Anstieg deutet auf eine Verzweigungsreaktion hin. Die Viskositätswerte fallen im Verlaufe der Mastikation auf einen im allgemeinen konstanten Grenzwert ab, der nach der Mastikation unter Stickstoff höher liegt als bei in Luft mastiziertem Kautschuk. Die zwischen der Viskosität und dem osmotisch gemessenen Molekulargewicht bestehende Beziehung kann – jedenfalls bei dem in Luft mastizierten Kautschuk – durch die Gleichung von *Mark-Houwink* beschrieben werden, und es ist möglich, die Grenzviskositäten für die Bestimmung des Molekulargewichtes zu kalibrieren. *M. Cherubim* (Hannover)

Shelton, J. R. und *W. T. Wickhamm jr.* (Dept. of Chem. and Chem. Eng., Case Inst. of Technol., Cleveland, Ohio). **Der Einfluß von Gasruß auf die Oxydation von Butadien-Styrol-Vulkanisaten.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 1277–1282, 1957.)

Es wurde der Einfluß von Furnex, Stratex M und Stratex B auf die Oxydation von GRS-Vulkanisaten untersucht, wobei in einigen Fällen auch Eisen(II)sulfat zugegen war. Durch eine Reihe von Umsatzkurven, die die Zeitabhängigkeit der Sauerstoffabsorption veranschaulichen, wird gezeigt, daß die Oxydationsgeschwindigkeit bei Rußzusatz im allgemeinen ansteigt, unter bestimmten Reaktionsbedingungen aber auch verringert werden kann. Gasruß und Eisen(II)sulfat behindern sich gegenseitig in ihrer oxydationsfördernden Wirksamkeit. Die verschiedenartige Verhaltensweise des zugegebenen Rußes bei der Oxydation wird unter Berücksichtigung weiterer Arbeiten erörtert, und es wird auch versucht, eine Erklärung dafür zu finden. *M. Cherubim* (Hannover)

Scheele, W. und *M. Cherubim* (Kautschukinst. a. d. Techn. Hochschule Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 15. Mitteilung. Die Vulkanisation des Naturkautschuks und der synthetischen Kautschuke durch Schwefel bei Anwesenheit organischer Basen. (I).** (Kautschuk und Gummi **10**, WT 185–194, 1957.)

Bei der Reaktion des Naturkautschuks mit Schwefel folgt die Schwefelabnahme einem Zeitgesetz gebrochener Ordnung. Ihre Aktivierungsenergie berechnet sich zu 36,5 kcal und stimmt etwa mit der bei Gegenwart von Zinkoxyd gefundenen (35,3 kcal) überein. Wird bei Abwesenheit von Diphenylguanidin vulkanisiert, so ist die Schwefelabnahme ebenfalls von gebrochener Ordnung, ihre Aktivierungsenergie liegt aber bei nur 29,8 kcal. Mit steigendem Diphenylguanidingehalt nimmt die Geschwindigkeit der Schwefelabnahme zunächst zu, erreicht aber dann einen Grenzwert, Die Wirkung der Basen wird durch das Vorliegen einer Zwischenstoffkatalyse gedeutet. Von den im Zuge der Arbeit auf ihre Wirksamkeit untersuchten Aminen zeigten besonders die primären eine in Beziehung zu ihrer Basenstärke stehende Beschleunigerwirkung, wohingegen die eingemischten tertiären Dialkylaniline die Schwefelabnahme nicht oder nur sehr gering katalysierten.

M. Cherubim (Hannover)

Howland, L. H., A. Nisonoff, L. E. Dannais* u. *V. S. Chambers* (Development Dept., Naugatuck Chem., Div. of Unit States Rubber Comp., Naugatuck, Conn., USA). **Die Vernetzungsdichte beim Polybutadien. (J. Polymer Sci. **27**, 115–128. 1958.)

Die Vernetzungsdichte von Polybutadien konnte ermittelt werden, indem osmometrisch das Molekulargewicht des Polymeren und durch Modifikation mit radioaktiven Verbindungen das Molekulargewicht der primären Ketten bestimmt und aus den erhaltenen Daten die Vernetzungsdichte berechnet wurde. Das Verfahren, das gegenüber bisherigen Methoden neue Möglichkeiten gibt und bei dem weder Verzweigungen noch cyclische Strukturen miterfaßt werden, setzt allerdings voraus, daß an jede Primärkette lediglich ein Molekül bzw. Fragment des Modifikationsmittels gebunden wird, und daß Start- und Abbruchsreaktionen keine Störungen verursachen. Modifikationsmittel, die – wie primäres Dodecylmercaptan – nicht an den

Endgruppen angreifen oder – wie Diisopropylxanthogendisulfid – Sekundärreaktionen verursachen, sind unbrauchbar. Die Anwendung der Methode ergab, daß die Vernetzungsdichte von in Emulsion polymerisiertem Polybutadien mit sinkender Polymerisationstemperatur abnimmt. War die Polymerisationstemperatur gegeben, so war eine Zunahme des Zahlenmittelmolekulargewichtes von einer ansteigenden Dichte der Querverbindungen begleitet. Die erhaltenen Resultate stehen in Übereinstimmung mit der Theorie der Querverbindungen bei der Emulsionspolymerisation, wenn auch die Werte höher liegen als die nach der Gelbestimmungsmethode gefundenen.

M. Cherubim (Hannover)

Ito, K. (Div. of Engineering, Brown Univ., Providence 12, R. I., USA). **Belastungsproben hochpolymerer Substanzen.** (J. Polymer Sci. **27**, 419 bis 431, 1958.)

Die Belastung hochpolymerer Substanzen wurde experimentell vom Standpunkte der inneren Molekelstruktur her untersucht. Als Testproben fanden dabei Epoxyd-Gießharze als vernetzte Polymere und harte Polyvinylchloride als lineare Polymere Verwendung. Die Versuche wurden in der Regel unter Druck durchgeführt. Es wurde dabei bewiesen, daß die Spannung in vernetzten Polymeren allein auf intramolekulare *Brown*sche Mikrobewegung zurückgeht, weshalb sie Deformationsspannung genannt wird, und nicht auf plastische Spannung, obwohl sie über die sekundären Bindungen bei Raumtemperatur einfrierbar ist. Andererseits tritt die „Fließspannung" genannte intermolekulare *Brown*sche Makrobewegung bei der Belastung linearer Polymerer noch zusätzlich auf. Unter den verschiedensten Versuchsbedingungen wurden nunmehr die gegenseitigen Beziehungen zwischen „Fließ-" und „Deformationsspannung" an hartem Polyvinylchlorid untersucht. Die plastische Spannung in festen hochpolymeren Substanzen wird hinsichtlich der Arbeitstemperatur diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ohlberg, S. M., L. E. Alexander* u. *E. L. Warrick* (Mellon-Inst., Pittsburgh 13, Pa., USA). **Kristallinität und Orientierung von Silikonkautschuk. 1. Untersuchung durch Röntgenstrahlen. (J. Polymer Sci. **17**, 1–17, 1958.)

Die Röntgenbeugung eines bei Raumtemperatur vulkanisierten Dimethylpolysiloxans wurde mit dem Röntgendiffraktometer nach einer besonders entwickelten Methode quantitativ untersucht. Die kristalline Fraktion der nicht gestreckten Substanz wurde dabei mit Hilfe eines für Naturkautschuk entwickelten Verfahrens bestimmt, während im Falle des gestreckten Elastomeren Abänderungen notwendig waren, die dem Ausmaß der Vorzugsorientierung der Molekülketten Rechnung trugen. Bei stärkerer Ausdehnung stiegen die Kristallisationstemperatur und die Vorzugsorientierung der Kristallite in Bezug auf die Ausdehnungsachse an. Mit sinkender Temperatur nahm die Kristallinität zu und schien unterhalb von — 60 °C vom Ausdehnungsverhältnis unabhängig zu werden.

M. Cherubim (Hannover)

Scheele, W.* u. *A. Franck* (Kautschukinst. a. d. Techn. Hochschule Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 20. Mitt. Die mit Verbindungen der Thiuramreihe beschleunigte Vulkanisation des Naturkautschuks und der synthetischen Kautschuke durch Schwefel. (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 51–WT 56, 1958.)

In der vorliegenden Abhandlung wird über Ergebnisse einer quantitativen Untersuchung der mit Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) beschleunigten Schwefelvulkanisation berichtet. Für verschiedene Verhältnisse TMTD:S wurden jeweilig die TMTD-Abnahme, die Dithiocarbaminat-Zunahme sowie die Vernetzungszunahme (Änderung der reziproken Gleichgewichtsquellung in Benzol) gemessen. Dabei zeigte sich, daß die TMTD-Abnahme, die Dithiocarbaminat-Zunahme und – soweit angebbar – auch die Vernetzung Reaktionen 1. Ordnung sind und die Aktivierungsenergien dieser Vorgänge für das Verhältnis TMTD:S = 1:1 bei folgenden Werten liegen: $Q_{\mathrm{TMTD}} = 30$ kcal/Mol, $Q_{\mathrm{DC}} = 25{,}3$ kcal/Mol und $Q_{\mathrm{Vern.}} = 28{,}6$ kcal/Mol. Steigt die Schwefelkonzentration bei konstantem Thiuram- und Zinkoxydgehalt an, dann nehmen die Geschwindigkeiten der TMTD-Abnahme und der Dithiocarbaminat-Bildung zu, allerdings nur bis zu dem Verhältnis von etwa 6 S:1 TMTD. Der Grenzwert der Dithiocarbaminatbildung nimmt ebenfalls zunächst mit der Konzentration des Schwefels zu, erreicht aber bei 4 S:1 TMTD ebenfalls einen konstanten Endwert, der bei 90 Mol% liegt. Auch die Vernetzungsgeschwindigkeit steigt mit der Schwefelkonzentration an, bis die Kautschukmischungen 6 Grammatome Schwefel je Mol TMTD enthalten. Die optimalen Vernetzungsgrade sind der Schwefelkonzentration etwa proportional; bei hohem Schwefelgehalt neigen die Vulkanisate zur Reversion.

M. Cherubim (Hannover)

Landel, R. F. (Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena 3, Cal., USA). **Mechanische Eigenschaften eines Polyurethan-Elastomeren in der Übergangszone zwischen plastischem und glasartigem Zustand.** (J. Coll. Sci. **12**, 308–320, 1957.)

Der komplexe Schermodul eines Polyurethan-Elastomeren wird unter- und oberhalb der Glastemperatur mit einer Anordnung nach *Fitzgerald* zwischen — 16 und + 39 °C gemessen. Das mechanische Verhalten wird mit den mechanischen Eigenschaften von Zellulosederivaten und Vinylpolymeren verglichen.

Die Form der Retardationsverteilungsfunktion gleicht derjenigen von Polyisobutylen, wogegen das Verhältnis des Maximums in der Retardationsverteilungsfunktion zu der Scherbeanspruchbarkeit im Gleichgewicht mit den Werten für Zellulosetributyrat und Polyvinylchloridgel übereinstimmt. Die Gesamtform der Relaxationsverteilungskurve stimmt mit der analogen Funktion von disubstituierten Vinylderivaten gut überein, dagegen nicht mit der Kurve bei monosubstituierten Vinylderivaten.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Scheele, W., H. E. Toussaint u. *P. Stange* (Kautschukinstitut an der TH Hannover, Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 14. Mitteilung. Die Rolle der Oxyde bei der Vulkanisation durch Verbindungen der Thiuramreihe.** (Kautschuk und Gummi **10**, WT 109–115, 1957.)

Es wird die Kinetik der Vulkanisation von Naturkautschuk und Perbunan 2818 mit Tetraäthylthiuramdisulfid unter Zusatz von Thiuram-

disulfid und Zinkoxyd bei 120°C untersucht. Der Einfluß der Zusätze wird diskutiert, ein Reaktionsschema angegeben und Geschwindigkeitskonstanten berechnet.

Es ergibt sich, daß die Geschwindigkeitskonstante der Dithiocarbaminatbildung nur auf den Zinkoxydgehalt in der Mischung anspricht, während die Konstante der Thiuramabnahme vom molaren Mischungsverhältnis Zinkoxyd/Thiuramdisulfid abhängig ist. Auf die praktische Bedeutung der Zusammenhänge für die Vulkanisationstechnik wird hingewiesen.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Warrick, E. L.* (Mellon Inst., Pittsburgh 13, Pa., USA). **Kristallinität und Orientierung von Silikonkautschuk. 2. Physikalische Messungen. (J. Polymer Sci. **27**, 19–38, 1958.)

Durch Messung der Volumenkontraktion und ihre Auftragung über der Temperatur wurden bei einem ungedehnten und bei einem auf 200% gedehnten füllstoffhaltigen Dimethylpolysiloxankautschuk der Beginn und der Verlauf der Kristallisation festgestellt. Wurde auch die Spannung gemessen, dann zeigte sich, daß das Einsetzen der Kristallisation eine Funktion der Spannung ist. Es wurde gefunden, daß die Spannung relaxierter Proben mit sinkender Temperatur abnimmt. Daß das Verhalten nicht dem eines idealen Kautschuks entspricht, kann durch die Temperaturabhängigkeit der Polymer-Füllstoff-Bindungen erklärt werden. Für die bei niedrigen Temperaturen beobachtete Inversion des Spannungsverhalten ist wohl – wenn man die Röntgenmessungen vergleicht – die Kristallisation verantwortlich zu machen. Wahrscheinlich ist die Beweglichkeit der Kettensegmente im Silikonkautschuk größer als im Naturkautschuk, so daß die Kettenelemente des ersteren in allen Orientierungszuständen zu kristallisieren vermögen. *M. Cherubim* (Hannover)

Medvedeva, A. M., B. N. Derjagin u. *K. Z. Qerebkov* (Inst. f. Kautschukindustrie, Inst. f. phys. Chem. d. Akad. d. Wissensch., Lab. f. Oberflächenerscheinungen, Moskau). **Untersuchung der Adhäsionserscheinungen beim Befestigen von Gummi auf Metall mit dem Klebstoff Leukonat.** (Kolloidyj. Ž. **19**, Nr. 4, 412—420, 1957.)

Die Dauerhaftigkeit der Verbindung von Metall und Gummi durch den Isocyanatklebstoff „Leukonat" wird durch die Art des Gummifüllstoffs sehr stark beeinflußt. Aktive Füllmittel, wie Gasruß, erhöhen die Wechselwirkung zwischen Gummi und Klebschicht; nichtaktive Füllmittel, wie z. B. thermischer Ruß, haben nur geringe Wirkung. Die Versuchsergebnisse lassen vermuten, daß das Leukonat beim Befestigungsprozeß mit dem Füllstoff des Gummis in chemische Wechselwirkung tritt. Folgende empirische Regel geht aus der Gesamtheit der Beobachtungen hervor: besonders dauerhafte Gummi-Metall-Verbindungen werden dann erhalten, wenn die Wechselwirkungen Klebefilm/Gummi und Klebefilm/Metall ungefähr gleichgroß sind. – Durch Sandstrahlbearbeitung der Metalloberfläche wird die wirkliche Kontaktfläche um das $1^1/_2$- bis 2fache vergrößert und die Dauerhaftigkeit der Befestigungen um den Faktor 20 bis 100 verbessert. Diese starke Verbesserung weist auf eine erhebliche Änderung der Oberflächenqualität und der Wechselwirkung Metall-Klebstoff hin. Für diesen Effekt kann die Vergrößerung der Doppelschichtaufladung an der Grenze Metall-Kleber und die Zunahme der Verteilungsarbeit für den Klebstoffbelag an dieser Grenze verantwortlich sein.

K. C. Buschbeck ((Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Arthur, J. C. (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.). **II. Teil: Eine Hypothese des Mechanismus der Wirkung von energiereicher γ-Strahlung auf einige molekulare Eigenschaften von gereinigter Baumwolle.** (Text. Res. J. **28**, 204–206, 1958.)

Zwischen dem Logarithmus des Durchschnittspolymerisationsgrades bzw. des Carbonylgehaltes bzw. des Carbonylgruppengehaltes einerseits und dem Logarithmus der Strahlungsdosis andererseits bestehen lineare Beziehungen (innerhalb des Bereiches 10^5–10^8 Röntgen). Der Verlauf ist in Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre nahezu gleich.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Blouin, F. A. u. *J. C. Arthur*, jr. (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.). **Die Einwirkung von γ-Strahlung auf Baumwolle. I. Teil: Einige Eigenschaften gereinigter Baumwolle, die in Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre bestrahlt worden ist.** (Text. Res. J. **28**, 198–204, 1958.)

Die Einwirkung energiereicher γ-Strahlung führt zu Kettenspaltung, Carboxyl- und Carbonylgruppenbildung, wobei auf einen Kettenbruch etwa eine Carboxylgruppe und etwa 20 Carbonylgruppen gebildet werden.

Beim Abbau tritt eine Erhöhung des wasserlöslichen und alkalilöslichen Anteils ein, Während die Reißfestigkeit der Baumwollfasern stark absinkt, ändert sich das Infrarotspektrum verhältnismäßig wenig. Gegenwart von Sauerstoff wirkt nur in geringem Umfang abbaubegünstigend.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Ghosh, R. G., J. R. Holker u. *J. B. Speakman* (Department of Textile Industries, The University, Leeds, England). **Die Reaktionsfähigkeit des Keratins.** (Text. Res. J. **28**, 112–119, 1958.)

Für eine wirkungsvolle Vernetzung von Wolle werden anstelle von Formaldehyd andere Agenzien empfohlen, insbesondere solche, die eine Pfropfpolymerisation bewirken. Bei der Anwendung von Benzochinon, ferner von *p*-Phenyldiamin und Wasserstoffperoxyd, bei der Einwirkung von Reducton und von Maleinsäureanhydrid besteht Grund zur Annahme, daß sich entsprechende Polymerisationen abspielen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Mercer, E. H. (Chester Beatty Research Institute, Institute of Cancer Research, Royal Cancer Hospital, London, S. W. 3). **Die Feinstruktur von Keratin.** (Text. Res. J. **27**, 860—866, 1957.)

Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Wollhaardünnschnitten ergaben, daß das Faserkeratin der Cortexzellen aus Bündeln von Feinfibrillen besteht, welche eine Dicke von 60 Å haben. Diese Bündel sind teilweise zu dickeren Gebilden von 0,05–0,2 μ Dicke vereinigt. Die Feinfibrillen sind untereinander durch einen nicht faserförmigen Kitt verbunden, der einen höheren Cystingehalt als die Fibrillen besitzt. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Timell, T. E. (McGill University and Pulp and Paper Research Institute of Canada, Montreal, Canada). **Einige Eigenschaften der nativen Zellulosen von Hanf, Jute und Kapok.** (Text. Res. J. **27**, 854—859, 1957.)

Von Hanf, Jute und Kapok wurde Zellulosegehalt, Gehalt an Nichtzellulosen und Nitrierbarkeit sowie der Polymerisationsgrad der Zellulose untersucht; der Zellulosegehalt beträgt 80 bzw. 60 bzw. 40 Gew.-%. Kapokzellulose konnte nicht durchnitriert werden. Während die Zellulose von Hanf und Jute etwa denselben Polymerisationsgrad wie diejenige von Baumwolle und Flachs haben, ist derjenige von Kapokzellulose niedriger. Die Molekulargewichtsverteilung ist eingipfelig; für Hanf und Jute ist sie symmetrisch, für Kapok etwas schief. Es wurden keine Anhaltspunkte für eine Bindung zwischen Alphazellulose und Xylan in der Jute gefunden. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Gagnon, P. E., K. F. Keirstead, B. T. Newbold u. *J. Thomas* (Dept. of Chem., Laval Univ., Quebec, Que., Canada). **Einfluß der Wasserkonzentration auf die Hydrolyse von unstabilisiertem Cellulosenitrat in Aceton-Wasser-Lösung.** (Can. J. Chem. **36**, 696–699, 1958.)

Der Einfluß der Wasserkonzentration auf die Hydrolyse des Schwefelsäureesters in den nichtstabilisierten Nitraten von Baumwoll- und Holzcellulose in einer Aceton-Wasser-Lösung wurde bei 25° untersucht. Stieg der Wassergehalt dieser Systeme an, so nahm die Hydrolysegeschwindigkeit der Schwefelsäureester ab. Lagen mehr als 2% Wasser in der Aceton-Wasser-Lösung vor, so war die Hydrolyse nach 24 Stunden noch nicht vollständig. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Witting, H. und *H. Krässig* (Inst. für angewandte Mathematik der Universität Freiburg i. Br.; Industrial Cellulose Research Ltd., Basic Research Division, Hawkesbury/Ontario, Canada). **Vorschlag einer Näherungsmethode zur mathematischen Behandlung des statistischen und nicht statistischen Abbaues molekular uneinheitlicher Cellulosen.** (Makromol. Chemie **26**, 47–60, 1958.)

Es werden drei theoretische Fälle statistischen Abbaus sowie drei Fälle nichtstatistischen, d. h. durch leicht spaltbare Bindungen gekennzeichneten Abbaus besprochen und in Anbetracht der Kompliziertheit der von *R. Simha* (J. Appl. Physics **12**, 569, 1941) und *P. Debye* gegebenen Lösungen eine Vereinfachung der mathematischen Behandlung des Abbaus molekular uneinheitlichen Ausgangsmaterials vorgeschlagen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Krässig, H. (Industrial Cellulose Research Ltd., Basic Research Division, Hawkesbury/Ontario, Canada). **Morphologie und Reaktionsfähigkeit von Cellulose. I. Der heterogene und homogene Abbau von Tunicin.** (Makromol. Chemie **26**, 17–46, 1958)

Für die Untersuchungen benutzt wurde unbehandelte, mercerisierte und umgefällte Tunikatencellulose. Je mehr die Fasertextur durch die genannten Nachbehandlungen sowie oxydative oder hydrolytische Behandlungen gelockert wird, desto einheitlicher wird die Reaktionskinetik, während die nach *G. V. Schulz* definierte molekulare Uneinheitlichkeit Unterschiede zwischen heterogenem und homogenem Abbau erkennen läßt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Honjo, G. (Tokyo Inst. of Technol., Oh-okayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan). **Prüfung von Zellulosefasern durch Aussetzen der Präparate bei niedriger Temperatur den Verfahren der Elektronenbeugung und der Elektronenmikroskopie** (Nature **181**, 326–328, 1958.)

Durch Kühlung der organischen Präparate bei Analysen durch Elektronenbeugung oder im Elektronenmikroskop gelang es, die Zerstörung ihrer Struktur unter dem Einfluß des Elektronenstrahls zu verzögern. Analysenbeispiele für Zellulosefasern werden angegeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Lyons, W. J. (Textile Research Institute, Princeton, N.J.). **Zur Theorie der Ermüdungserscheinungen bei Textilmaterialien.** (Text. Res. J. **28**, 127–130, 1958.)

Es wurden Gleichungen abgeleitet, welche den Zusammenhang zwischen Beständigkeit gegen periodische Beanspruchung und Frequenz beschreiben, und Anwendungsmöglichkeiten besprochen. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Kessler, H.* u. *H. Zahn* (Deutsches Wollforschungs-Inst. a. d. T.H. Aachen). **Eine Beziehung zwischen Harnstoff-Bisulfit-Löslichkeit und Disulfid-Austausch in Wolle. (Text. Res. J. **28**, 357 bis 358, 1958.)

Die Ursache der verringerten Löslichkeit von Alkali-vorbehandelter Wolle in Harnstoff-Bisulfit-Lösungen liegt nach experimentellen Untersuchungen der Autoren darin, daß ein Disulfid-Austausch innerhalb der Peptidketten stattfindet, derart, daß intrachenare SS-Brücken in interchenare Brücken übergeführt werden. Der praktisch konstante Cystin + Cystein-Gehalt bei um mehr als 50% verringerter Löslichkeit in Harnstoff-Bisulfit-Lösung sowie eine vorzögernde Wirkung von N-Äthyl-Maleinimid, einer SH-Gruppen blockierenden Substanz, auf die Reaktion von Sodalösung mit dem Wollprotein sprechen für die Richtigkeit der Theorie. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Krässig, H. (Industrial Cellulose Research Ltd., Basic Research Div., Hawkesbury/Ontario, Canada. **Über den Einfluß des Substitutionsgrades und des Geschwindigkeitsgefälles auf die Viskosität von Tunicinnitraten und die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekülgröße.** (Makromol. Chem. **26**, 1–16, 1958.)

Bei Tunicinnitraten ist die K_m-Konstante vom Stickstoffgehalt und dem Polymerisationsgrad abhängig, außerdem muß die Abhängigkeit der Grenzviskosität vom Geschwindigkeitsgefälle berücksichtigt werden. Über einen sehr weiten Bereich wird eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Durchschnittspolymerisationsgrades und dem Logarithmus der Grenzviskositätszahl gefunden; mit einschlägigen Untersuchungsergebnissen von *J, Schurz* (Makromolekulare Chemie **12**, 127, 1954) besteht Übereinstimmung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Menkart, J. u. *A. B. Coe* (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.). **Mikroskopische Untersuchungen über Struktur und Zusammensetzung von Keratinfasern.** (Text. Res. J. **28**, 218–226, 1958.)

Die Struktur der Keratinfasern ist bilateral. Der z. T. bis zu 7 Tagen fortgesetzte Anfärbversuch bei Faserquerschnitten zeigte, daß die stärkere Anfärbbarkeit (z. B. mit Methylenblau;

für basische wie für Säurefarbstoffe gilt das gleiche) des Orthocortexanteils auch für den Gleichgewichtszustand zutrifft. Dagegen wird der Paracortexanteil (wegen des höheren Cystingehaltes) durch Quecksilber stärker geschwärzt, wobei innerhalb einer Reihe von Faserarten mit steigendem Cystingehalt auch die Schwärzung durch Quecksilber zunimmt. Durch Behandlung mit Peressigsäure kann der an sich chemisch resistente Paracortexanteil so verändert werden, daß er in wäßrigen Lösungen die stärkere Quellung erfährt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Teszler, O., H. Wiehart u. *H. A. Rutherford* (Department of Textile Research, School of Textiles, North Carolina State College, Raleigh, North Carolina). **Die Einwirkung von Kernstrahlung auf Faserstoffe. II. Teil. Färberisches Verhalten bestrahlter Baumwolle und Viskosekunstseide.** (Text. Res. J. **28**, 131–135, 1958.)

Baumwolle und Viskosekunstseide wurden mit γ-Strahlen (Co^{60}) bzw. thermischen Neutronen behandelt und zu Vergleichszwecken Cellulose mittels Salzsäure hydrolysiert bzw. mittels Perjodsäure und chloriger Säure oydiert. Die Anfärbeversuche wurden mit Diphenylblau BT durchgeführt. Während Co^{60}-Strahlung ein Verhalten ähnlich demjenigen von Oxycellulose zur Folge hatte, bewirkt Neutronenstrahlung, daß die Cellulose sich verhielt, als ob sie sowohl oxydiert wie auch hydrolysiert worden wäre.

A. Sippel (Freiburg. i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Pokrovskij, J. I. und *A. B. Pakšver* (Chem.-technolog. Institut zu Ivanovsk, Allunions-Fernstudium-Institut für Textil- und Leichtindustrie). **Änderung der zwischenmolekularen Struktur von Kapron-Fasern (= Perlon) durch Wärmebehandlung** (Kolloidnyj Žurnal **19**, 478/82, 1957.)

Die bei der Auflösung von Kapron-Fasern in (85%iger) Ameisensäure (oder Salzsäure, 20%ig, Schwefelsäure 40%ig, Phenol 85%ig) auftretende Lösungswärme wird erheblich kleiner, wenn die Fasern vorher erhitzt oder/und gestreckt werden. Gleichzeitig nimmt auch die Dichte der Fasern zu. Offenbar wird durch die genannte Vorbehandlung eine Verdichtung der zwischenmolekularen Pakkung in den Fasern bewirkt.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Bock, C. H. u. *J. K. Anderson* (Olympic Res. Div., Rayonier Inc., Shelton, Wash., USA). **Lineare Polyester, die sich von Protocatechusäure ableiten.** (J. Polymer Sci. **28**, 121–127, 1958.)

Protocatechusäure wurde durch Reaktion mit Epichlorhydrin in eine Oxymethyl-1,4-benzodioxancarboxylsäure überführt. Letztere bildete nach Erhitzen im Vakuum einen linearen Polyester, der durch Schmelzspinnen in Faserform gebracht wurde. Durch Dehnung während des Spinnprozesses erhielt man eine Faser von 4,4 g pro Denier Stärke. Ihr Schmelzpunkt betrug 210°, während bei 145° Erweichung einsetzte. Die Entfernung eines der gebildeten Isomeren aus der Substanz bewirkte eine deutliche Erhöhung des Erweichungspunktes, außerdem des Schmelzpunktes über die Zersetzungstemperatur.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hashimoto, T. (Res. Dept. Toyo Rayon Co., Ltd. Otsu, Shiga Prefecture, Japan). **Der photochemische Abbau von Nylon-6. I.** (Bull. chem. Soc. Japan **30**, 950–952, 1957.)

Durch Bestimmung von Grenzviskosität und Anteil an wasserlöslicher Substanz wurde der photochemische Abbau von Nylon-6 an Nylon-Taft untersucht, den man verschieden lange mit UV-Licht bestrahlte. Zunächst sank die Grenzviskosität bzw. der Polymerisationsgrad stark ab, während der wasserlösliche Anteil der Präparate parallel zur Einwirkungszeit der Strahlung zunahm. Aus der Beziehung zwischen dem Zahlendurchschnittswert des Polymerisationsgrades und dem wasserlöslichen Anteil ergab sich, daß Nylon-6 durch Licht völlig unsystematisch aufgespalten wird. Dieser Zusammenhang läßt sich durch die Theorie der unsystematischen Spaltung polymerer Ketten erklären. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Quynn, R. G. (Princeton Univ., N.J., USA). **Eine infrarotmikroskopische Untersuchung der Orientierung in Fasern.** (Diss. Abstr. **28**, 87, 1958; Publ.-Nr. 23.853, Dissertation 1957, 147 S.)

Ein Reflexionsmikroskop zur Verwendung in Kombination mit einem *Perkin-Elmer*-Infrarotspektrographen wurde konstruiert, das die Ausmessung der Infrarotspektren von Präparaten von nur 20 μ Größe und 100 g Gewicht gestattet. Dieses Mikrospektrometer wurde zur Untersuchung der Orientierung in Einzelfasern von Nylon 66, Polyäthylen-terephthalat, Saran, Polyvinylalkohol und X-51 eingesetzt. Dazu wurde die Theorie für polarisierte Infrarotspektren orientierter Polymerpräparate erweitert für den Fall der Prüfung von Fasern in stark konvergierendem Lichtstrahl des Mikroskops. Aus den Ergebnissen ist zu schließen, daß in Nylon 66 und Dacron im Durchschnitt die Richtung der Polymerenketten eher senkrecht als parallel zur makroskopischen Faserachse verläuft. Diese werden am *Leller*schen Modell der Faserstruktur (J. Polymer Sci. **11**, 567, 1953) diskutiert. Demnach bilden Sphärulite die kristallinen Anteile der Faser, und diese wiederum sind aus helixartigen verknäuelten Bändern von Kettenmolekeln zusammengesetzt. Streckung und Herausziehen von Helixeinheiten vermag den Infrarotdichroismus zu erklären. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

c) Textilveredlung

Steele, R. (Textile Research Laboratory, Röhm u. Haas Company, Philadelphia 37, Pa.). **Faktoren, die die Trocknung von Kleiderstoffen beeinflussen. II. Teil. Die Verteilung der Kapillarweiten.** (Text. Res. J. **28**, 144–147, 1958.)

Es wird angenommen, daß das Wasseraufnahmevermögen eines Gewebes mittels eines Systems von Kapillaren verschiedener Kapillarenweite beschreibbar ist, und aus der Verteilung des Wassers in einem senkrecht aufgehängten Gewebe wird die Verteilung der Kapillarweiten abgeleitet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Urquhart, A. R. (The British Cotton Industry Research Association, Shirley Institute, Manchester England). **Die Reaktionsfähigkeit von Cellulose.** (Text. Res. J. **28**, 159–169, 1958.)

Die Festigkeit der (durch Wasserstoffbrücken gebildeten) Vernetzungsstellen der Cellulose wird als ausschlaggebend einerseits für die Wasseraufnahme, andererseits für das Verhalten bei de

Acetylierung, also das Verhalten im „feuchten" bzw. „trockenen" System, angesehen und gezeigt, daß bei den *Staudinger*schen Inclusionscellulosen die Unlöslichkeit in Chloroform nach partieller Acetylierung die Abwesenheit kristalliner Bereiche nicht zu beweisen vermag.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Simpson, B. G. (Fiber Treatment Laboratory, Dow Corning Corporation, Midland, Michigan). **Der Einfluß von Silikon-„Weichmacher" (im textilen Sinn!) auf mit Harzen behandelte Baumwollen.** (Text. Res. J. **28**, 170–179, 1958.)

Die Unterschiede zwischen üblichen „Weichmachern" mit langen aliphatischen Ketten und solchen auf Silikonbasis werden behandelt und an Hand von textilmechanischen Messungen die Vorzüge der Präparate auf Silikonbasis besonders im Hinblick auf Knitterechtheit dargelegt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Irvine, J. B. u. *B. H. Kress* (Quaker Chemical Products Corporation, Conshohocken, Pa.). **Acetale für die Celluloseausrüstung.** (Text. Res. J. **28**, 148 bis 158, 1958.)

Glykolacetale, modifizierte Glykolacetale und Pentaerithrolacetale eignen sich in ähnlicher Weise wie Harnstoff-Formaldehyd zur Ausrüstung von Fasern auf Cellulosebasis, ohne den Nachteil zu besitzen, daß bei der Chlorbleiche Chlor zurückgehalten wird.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Valko, E. I. (Onyx Oil and Chemical Co., Jersey City, N.J.). **Die Theorie des Färbens von Cellulosefasern.** (Text. Res. J. **27**, 883—898, 1957.)

Es wird ein Überblick über die Entwicklung der modernen Theorien der Färbung, insbesondere von Fasern aus Zellulose und Zellulosederivaten (Celluloseazetat) gegeben und auf die grundlegenden Unterschiede zwischen den Absorptionsgleichgewichten im Fall ionisierter bzw. nicht ionisierter Farbstoffe hingewiesen (Einfluß der Anwendung von Salzen im ersten Fall). Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist die Diffusion des Farbstoffs ins Faserinnere. Lösliche Farbstoffe und Farbstoffbildner werden monomolekular absorbiert, weisen aber in vielen Fällen Ordnungs- bzw. Kristallisationstendenzen auf, wie aus Absorptionsmessungen (Dichroismus) und Röntgendiagrammen hervorgeht. Dispersionsmittel können u. U. solche Vorgänge katalysieren.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Reinhardt, R. M., T. W. Fenner u. *J. D. Reid* (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.). **Die Carboxymethylierung von Baumwolle in nichtwäßrigem Medium.** (Text. Res. J. **27**, 873—878, 1957.)

Vier Arten von Baumwollfaser wurden in der Weise carboxymethyliert, daß man zunächst mit einer Lösung von Monochloressigsäure in Isopropylalkohol imprägnierte und dann am Rückflußkühler mit einer Lösung von 0,3% NaOH in einer Mischung aus Methyl- und Isopropylalkohol kochte. Die Ergebnisse können durch vorheriges Mercerisieren verbessert werden.

Bei Benutzung höherer homologer α-Halogencarbonsäuren (bis zur α-Halogen-Stearinsäure) wurden ähnliche Produkte, jedoch mit sehr niedrigem Substitutionsgrad erhalten. Die Eigenschaften von Produkten der Umsetzung in wäßrigem und nichtwäßrigem Medium wurden miteinander verglichen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

10. Nahrungsmittel und Gärungserzeugnisse

King, N. u. *J. Czulak* (Dairy Res. Sect., Commonwealth Sci. and Ind. Res. Org., Melbourne, Australien). **Faserstruktur in Quark.** (Nature **181**, 113–114, 1958.)

Bei der mikroskopischen Prüfung von Quark (Cheddar-Käse) nach der Fluoreszenzmethode war in Schnitten parallel zur Fließrichtung ein Netzwerk aus langen Caseinfibrillen festzustellen, deren minimale Dicke 0,1 μ betrug. Bei 1400facher Vergrößerung ähnelt das Bild dem von koaguliertem Blutfibrin. In Schnitten senkrecht zur Fließrichtung, bzw. von Quark, der keinem Fließen unterworfen war, treten nur wenige Fibrillen auf. Die beobachtete Fibrillenbildung wird durch Orientierung der einzelnen Kaseinmolekeln (Achsenverhältnis etwa 8:1) und mehr oder weniger starke Aggregation der Ketten (Ende an Ende) bzw. Entknäuelung der Polypeptidketten gedeutet. Das Zerfließen der Quarkmasse kann seinerseits zu einer Entknäuelung beitragen, da Denaturierung von Proteinen durch mechanische Scherwirkung möglich ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Payens, T. A. J. (Netherlands Inst. for Dairy Res., Ede, Niederlande). **Casein des 1. und 2. Zyklus in der Milch.** (Nature **181**, 114, 1958.)

Die bei der Kaseingewinnung aus Magermilch nach der Methode von *Waugh* und *von Hippel* (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4576, 1956) gewonnenen beiden Kaseinfraktionen des ersten (bestehend aus β-Kasein und α/k-Komplex) und zweiten Zyklus (aus der Lösung des Proteins des ersten Zyklus durch Fällung mit 0,25-m $CaCl_2$ bei 37° gewonnen, wobei eine Aufspaltung des α/k-Komplexes und damit die Zerstörung der Stabilität der Kaseinmizellen eintritt) wurden elektrophoretisch bei Gegenwart und in Abwesenheit des milchgerinnenden Enzyms Rennin untersucht. Rennin bewirkt die Aufspaltung des α-Kaseins in die beiden Komponenten α_1- und α_2-Kasein. Die Ergebnisse zeigten, daß α_2-Kasein in weit geringerem Maße in Kasein des zweiten als solchem des ersten Zyklus auftritt, was zu der Annahme einer engen Koppelung an das k-Kasein führt, welches für die kolloidchemische Stabilität der Kaseinmizellen in der Milch verantwortlich sein soll.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Goulden, J. D. S. (Phys. Dept., Natl. Inst. for Res. in Dairying, Univ. of Reading, England) und *J. W. White*, jr. (Philadelphia, Penn., USA). **Einflüsse der Kristallinität auf die Ultrarot-Absorptionsspektren von Lactose und Trockenmilch.** (Nature **181**, 266–267, 1958.)

Es wurde nachgewiesen, daß die Spektren von Casein-Lactose-Gemischen keine Aussagen über Protein-Zucker-Wechselwirkungen gestatten, sondern sich ihr Aussehen nach dem Kristallisationszustand der Lactose richtet. Die Auswirkungen dieses Ergebnisses auf die Ultrarotspektren von Trockenmilch werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Doyle, J. J. (Ohio State Univ., USA). **Beziehungen zwischen organischer Substanz und Ton bei der Aggregatbildung im Boden.** (Diss. Abstr. **18**, 4–6,

1958; Publ.-Nr. 24098, Dissertation 1952, veröffentlicht 1958, 60 S.)

Eingehende Untersuchungen der Bildung und Stabilisierung von Aggregaten im Ackerboden. Im einzelnen wurden geprüft:

1. Der Zusammenhang zwischen Partikelgewicht und Aggregationsvermögen,
2. die Wirksamkeit der einzelnen funktionellen Gruppen bei Auslösung und Stabilisierung von Aggregation,
3. die Beziehung zwischen Zahl, bzw. Art, der funktionellen Gruppen und der Adsorption,
4. die Verwandtschaft zwischen Bodeneigenschaften, wie z. B. Ionenaustauschervermögen, spezifische Oberfläche und Adsorption, und
5. der Einfluß verschiedener Kationen auf Adsorption und Aggregation.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Rötger, H. (Jena). **Über das elastische Relaxationsverhalten von einfachen und gemischten Alkali-Silikaten und Borax.** (Glastechn. Ber. **31**, 54–60, 1958.)

Während die bei verschiedenen Metallen gefundenen Dämpfungsmaxima im akustischen Frequenzgebiet Wärmeausgleichseffekte sind, ergibt sich bei entsprechenden Versuchen durch Biegungsbeanspruchung an Silikatgläsern, daß die Nachwirkungen hier überwiegend aus Diffusionsvorgängen materieller Art bestehen. Bei den Mono-Alkalisilikaten (Li, Na, K) und deren Mischungen werden stets zwei stark ausgeprägte elastische Nachwirkungsmaxima zwischen $-180°$ und $+300°$ gefunden, die einer lockeren Gruppe (Aktivierungsenergie $Q = \sim 13$ kcal) bei tiefen Temperaturen und einer „festen Gruppe" ($Q = \sim 26$ kcal) bei höheren Temperaturen zugehören. Die Diffusionsvorgänge der „lockeren" Gruppe beziehen sich auf den Platzwechsel eines Ladungsträgers (Alkali-Ion), weil die heteropolare Bindung R—O zweifellos die lockerste ist. Dagegen sind die Diffusionsvorgänge der „festen" Gruppe auf den Platzwechsel des neutralen Oxydes (z. B. Na_2O) zurückzuführen, d. h. auf einen „Trennungsplatzwechsel" im Bereich der Bindung O—Si. Aber obgleich die Si—O—Si-Bindung der Tetraeder so fest ist, daß sie erst im Transformationsbereich gelöst werden kann, wird sie doch an mechanisch komprimierten oder gedehnten Stellen derart deformiert, daß im ersteren Falle durch den Alkali-Sauerstoff eine Trennstelle geschlossen, im zweiten eine solche gesprengt und eine R_2O-Gruppe gebildet wird, und zwar im Maße der Bindungskraft des Alkali-Ions. Da man annehmen muß, daß nicht nur die Gruppe R_2O, sondern auch die CaO-Gruppe dieserart beweglich ist, kommt Verf. zu dem Begriff der „wandernden Oxyde" oder des „Trennstellen-Platzwechsels". Versuche bei Ersatz von SiO_2 durch B_2O_3 ergaben, daß die B—O-Bindung erheblich stärker ist als die Si—O-Bindung. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Staerker, A. (Hettenleidelheim, Pfalz). **Vanal, ein neuartiger Korrosionsschutz.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **34**, 329—334, 1957.)

Für das Maß eines Schlackenangriffes oder eines Angriffs von Gasen und Dämpfen auf feuerfeste Materialien ist die Ausgestaltung der Steinoberfläche und die Grenzflächenspannung maßgebend. Feuerfeste Stoffe, die keine Kapillaraktivität und keine kristallinen Fehlstellen zeigen, von denen die Fremdreaktionen ausgehen, sind jedoch praktisch nicht herstellbar. Ein nur 0,1 mm starker Überzug aus Vanal (ein Vanadinoxyd-Tonerdepräparat) erteilt der Steinoberfläche die zur Verhütung von Reaktionen geforderten Eigenschaften. Die große Differenz zwischen Oberflächenspannung des Vanalüberzuges und der angreifenden Stoffe und die nahezu ideal ausgebildete Struktur der Vanaloberfläche erteilt dem feuerfesten Stoff (Schamotte, SiC-Steine) eine bedeutend höhere Korrosionsbeständigkeit und damit merkliche Verlängerung ihrer Lebensdauer. Die Korrosionsbeständigkeit äußert sich z. B. am seitlichen Ablaufen korrodierender Glasurkondensate vom Deckengewölbe keramischer Öfen. Es wird betont, daß der Vanalüberzug keine Zwischenschicht mit dem keramischen Steinscherben eingeht. Er füllt lediglich die Unebenheiten der Steinoberfläche aus und bedeckt diese. Nach jahrelanger Betriebsdauer ist der kristalline Zustand des Vanalüberzuges völlig unverändert und der Überzug selbst indifferent den chemischen Einwirkungen gegenüber geblieben (vgl. nachstehendes Referat).

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Lehmann, H. und *U. S. Singh* (Institut für Steine und Erden der Bergakademie Clausthal). **Der Einfluß der Oberflächenspannung schmelzender Silikate auf den Angriff feuerfester Baustoffe.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **34**, 353–362, 1957.)

Mit Untersuchungen über die Oberflächenenergie von silikatischen Schmelzflüssen, über deren Kontaktwinkel (KW) mit feuerfesten Baustoffen und die Beeinflussung der KW durch Vanal (s. voranstehendes Ref.) stellt diese Arbeit die wissenschaftliche Untermauerung des Korrosionsschutzes durch Vanal dar. Nach theoretischen Betrachtungen über die Grenzflächenreaktion fest/flüssig, einer diesbezüglichen Literaturübersicht und kritischen Besprechung der Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Gläsern und deren Berechnung werden die mit der „liegenden Tropfen-Methode" gemessenen KW zwischen 5 Steinen und 2 Gläsern mitgeteilt. Bei gleicher Porosität erhöht sich der KW mit der Zunahme des SiO_2/Al_2O_3-Verhältnisses in den meisten Fällen. Bei gleicher chemischer Zusammensetzung ergibt der poröse Stein den kleineren KW. Ein Überzug mit Vanal führt zur Erhöhung der KW. Kristallchemische Betrachtungen zeigen, daß das V^{5+}-Ion des Vanals für die Veränderung der Oberflächenenergie und für die Erhöhung des KW verantwortlich ist.

E. Gruner (Mettlach/Saar).

15. Metallforschung

Ketterl, H. (Köln-Braunsfeld). **Die chemische Vorbehandlung zum Lackieren im Stahlfensterbau.** (Metalloberfläche **11**, 169, 1957.) (5¼ S.)

Die Bedeutung der chemischen Vorbehandlung zum Lackieren liegt in der Passivierung der Metalloberfläche.

Es soll eine Zwischenschicht geschaffen werden, welche die Lokalelemente im Metallgrund ausschaltet und eine möglichst vollständige Benetzung durch den Lackfilm bewirkt. Damit wird erst die Isolation der Oberfläche vollständig, während die Rostschutzpigmentierung allen Veränderungen gegenüber, welche die Passivität der Oberfläche

aufheben können, entgegenwirkt. Chemische Vorbehandlung und Rostschutzgrundierung teilen sich in die Aufgabe des Rostschutzes, wobei der Lackierung der entscheidende Anteil zuzusprechen ist. Aufgabe des Rostschutzfilmes ist es, auf Grund seiner Pigmentierung die Passivierung aufrecht zu erhalten. Man muß also richtig chemisch vorbehandeln und rosthemmend grundieren.

F. Peters (Hagen/W.)

Gebhardt, E., M. Becker u. *K. Köstlin* (M. P. I. Stuttgart). **Über die Eigenschaften metallischer Schmelzen. XII. Die innere Reibung flüssiger Gold-Zinn-Legierungen.** (Z. Metallkunde 47, 684–687, 1956.)

Im Rahmen von Untersuchungen über die Viskosität von flüssigen Metallsystemen wurden 11 Legierungen von Zinn mit Gold mit der Methode des schwingenden Zylinders auf ihre Viskosität geprüft. Das Gerät wurde mit Quecksilber und flüssigem Zinn geeicht. Die Dichten wurden als partielle Größen aus den Daten der reinen Komponenten berechnet. Die Messungen erfolgten zwischen 400° und 950°C.

Die Viskosität der Proben fällt mit steigender Temperatur annähernd exponentiell. Der Temperaturgang der Viskosität wird mit zunehmendem Goldgehalt wesentlich ausgeprägter. Im festen Zustand sind von dem System Zinn-Gold drei *Hume-Rothery*-Phasen bekannt. Wie die Viskositätsmessungen zeigen, finden sich im flüssigen Zustand bei den entsprechenden Zusammensetzungen Abweichungen, so daß auch das flüssige System zu den Verbindungssystemen gerechnet werden muß. Die gefundenen Aktivierungsenergien markieren auch in Abhängigkeit von der Konzentration deutlich drei intermetallische Verbindungen in der Schmelze. *K. Jäckel* (Ludwigshafen a. Rh.)

Torkar, K. u. *H. Weitzer* (Inst. f. Anorgan. u. Physikal. Chemie d. T.H. Graz). **Diffusionsuntersuchungen mit Hilfe ferromagnetischer Suspensionen.** (Z. Metallkde. 47, 191–194, 1956.)

Beschrieben wird eine Methode zur Sichtbarmachung der Grenze zwischen magnetischen und unmagnetischen Gebieten einer Probe mit Hilfe einer ferromagnetischen Suspension, welche sich beim Magnetisieren in dieser Grenze ansammelt. Als Beispiel wird die Diffusion von Kupfer-Nickel untersucht. Außerdem wurde in einem modellmäßigen Versuch mit Kupfer- und Nickeldrähten die Gültigkeit des *Hüttig*schen Reaktionsschemas für den Sintermechanismus

$$A_{\text{starr}} + B_{\text{starr}} \rightarrow AB_{\text{starr}}$$

auf einem direkten Wege gezeigt. An Hand von Gefügeaufnahmen wurde nachgewiesen, daß die Komponente mit den leichter beweglichen Gitterbausteinen die andere Komponente zunächst an der Oberfläche überzieht und erst von dort aus in das Innere eindringt. *F. Peters* (Hagen/W.)

Hendus, H., W. Dawihl u. *G. Bartsch* (Inst. f. Metallforschung, Saarbrücken). **Teilchengröße und Gitterverzerrung von Wolfram- und Wolframkarbidpulvern.** (Z. Metallkde. 48, 615–622, 1957.)

Da Wolframpulver, welches aus Parasalzwolframat und aus Wolframsäure durch Reduktion gewonnen wird, bei der Herstellung von titankarbidfreien Wolframkarbid-Hartmetallteilen zu verschiedenen Korngrößen und Härten führt, wurden zur Aufklärung dieser Tatsache an diesen Pulvern sowie an den daraus hergestellten Karbiden und auch an gemahlenen Karbiden röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Der Einfluß der Reaktionstemperatur der Pulver und anderer Parameter wird untersucht und diskutiert.

F. Peters (Hagen/W.)

Gebhardt, E. u. *K. Köstlin* (Max-Planck-Inst. f. Metallforschung, Stuttgart). **Über die Eigenschaften metallischer Schmelzen. XIV. Die innere Reibung flüssiger Blei-Zinn- und Blei-Antimon-Legierungen.** (Z. Metallkde. 48, 636–640, 1957.)

Zur Klärung der Frage, ob die Viskosität schmelzflüssiger Legierungen im Bereich eutektischer Zusammensetzungen besondere Unstetigkeiten oder Abweichungen vom Normalverlauf erkennen läßt, wurde mit Hilfe eines bereits früher beschriebenen Torsions-Viskosimeters die innere Reibung flüssiger Blei-Zinn- oder Blei-Antimon-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration ermittelt. Dabei ergab sich ein kontinuierlicher Verlauf der Viskosität-Konzentration-Isothermen, der dem Normalverlauf der inneren Reibung in den sogenannten Lösungssystemen entspricht. Auch die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenergie des viskosen Fließens zeigte in beiden Systemen keinerlei Unstetigkeiten, die eine Sonderstellung der eutektischen Schmelzen innerhalb der untersuchten Legierungsreihen rechtfertigen könnten.

F. Peters (Hagen/W.)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Augustin, J. U. u. *A. M. D'Ans* (Berlin-Dahlem). **Kolloidaler Graphit und sein Einfluß auf Reibung und Schmierung, besonders in Verbrennungsmotoren.** (VDI-Z. 99, 274–279, 1957.)

Der Verschleiß bei gleitender Bewegung ist für die Lebensdauer von vielen Maschinen, insbesondere von Verbrennungskraftmaschinen, entscheidend. Daher kommt der Schmierung eine große Bedeutung zu. Eine Mikrobetrachtung des Ölfilms läßt erkennen, daß er aus mehreren Schichten jeweils unterschiedlicher Funktion besteht, von denen den Grenzschichten besondere Bedeutung zukommt. Zusätze von Schmieröl können eine förderliche Wirkung haben, da sie das Gefüge der Grenzschicht der Lauffläche verändern oder eine neue Grenzschicht zu bilden vermögen. *F. Peters* (Hagen/W.)

Ray, R., P. A. Witherspoon u. *R. E. Grim* (Dept. of Chem. and Chemical Engineering; Dept. of Geology, Univ. of Illinois; Illinois State Geological Survey, Urbana, Ill.). **Eine Untersuchung der kolloidalen Eigenschaften von Petroleum unter Benutzung der Ultrazentrifuge.** (J. Phys. Chem. 61, 1296–1302, 1957.)

Die Gegenwart von Kolloidteilchen in 3 Rohölen (aus Illinois) wurde durch Sedimentationsmessungen nachgewiesen. Durch 12 Tage langes Zentrifugieren bei 80000 g wurde die Hetero-Dispersität der kolloidalen Systeme nachgewiesen. Aus einem Öl wurden 4 Fraktionen gewonnen, deren spezifische Eigenschaften im einzelnen beschrieben werden. Die Ergebnisse stützen die Auffassung, daß Petroleum und Asphalt mizellare Struktur aufweisen, in welcher dichte Asphaltsubstanz von weniger dichtem Material umgeben ist. Die Benutzung der Ultrazentrifuge wird als ein neues Hilfsmittel für die Erforschung des Petroleums empfohlen. *Rolf Duden* (Frankfurt a. M.)

Gaylord, W. M. (National Carbon Co., A Division of Union Carbide Corp., Cleveland, Ohio). **Kohle und Graphit.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 1584–1584, 1957.)

Übersicht über die im Jahre 1956 erschienen Arbeiten und Fortschritte mit Literaturzusammenstellung. *J. Stauff* (Frankfurt a. M.)

17. Anstrich, Lacke, Harze, Wachse

Marculaitis, W. J. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Newark, New Jersey, USA). **Bestimmung der Partikelgröße und ihrer Verteilung bei Pigmenten nach der Methode der Kleinwinkelröntgenstreuung.** (J. Colloid Sci. **12**, 581–593, 1957.)

In dieser Arbeit wurde eine kommerzielle Apparatur zur Messung der Röntgenstrahlenbeugung so abgeändert, daß die Bestimmung der Kleinwinkelröntgenstreuung mit ihrer Hilfe möglich wurde. Es wurden die Pigmente Kupferphthalocyanin und Toluidin Rot untersucht. Die Röntgenstreuungskurven für die trockenen Pigmente entsprechen den aus Messungen der spezifischen Oberflächen nach der B.E.T.-Methode berechneten mittleren Partikelgrößen. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß die Daten aus Messungen der Kleinwinkelstreuung zur Abschätzung der Partikelgrößen und ihrer Verteilung verwendet werden können.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Diamond, W. J. und *H. Levin* (Whirlpool Corp., St. Joseph, Michigan). **Ermittlung der Schmutzentfernung von Baumwollgeweben.** (Text. Res. J. **27**, 787–795, 1957.)

Zur Bewertung von Waschmitteln und Waschmaschinen durch Laboratoriumstestwäschen wird eine Anschmutzung mit Zirkonylphosphat, welches durch Ausfällung im Baumwollgewebe erzeugt wird und mit ^{33}P markiert ist, empfohlen. Die Schmutzentfernung wird durch Messung der Aktivität am Gewebe vor und nach dem Waschversuch beurteilt. *H. Lange* (Düsseldorf)

Ludeman, H. A., J. A. Balog u. *J. C. Sherrill* (Detergency Res. Labs., Texas Woman's Univ., Denton, Tex., USA). **Bewertung des Waschwertes einer Reihe von Alkylbenzolsulfonaten durch Ultraschall.** (J. Amer. Oil Chem. Assoc. **35**, 5–8, 1958.)

Das Schmutzentfernungsvermögen von 17 Natriumalkylbenzolsulfonaten mit Alkylresten zwischen 6 und 18 C-Atomen wurde geprüft, wobei eine Ultraschallmethode zur Anwendung kam. Es zeigte sich, daß Verbindungen mit unverzweigten Alkylresten im allgemeinen eine stärkere Waschfähigkeit aufweisen als ihre verzweigten Homologen. Der Waschmittelcharakter ist am ausgeprägtesten bei etwa 10 C-Atomen im Alkylrest, nimmt aber oberhalb 14 bis 16 C-Atomen wegen der verringerten Löslichkeit wieder ab.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Rumpf, H. **Über das Ansetzen von Teilchen an festen Wandungen.** (VDI-Z. **99**, 576, 1957.) (2½ S.)

Für die Ansatzbildung von Teilchen an festen Wandungen und für die Ansatzfestigkeit der gebildeten Schichten ist eine Überlagerung von Haft- und Trennkräften entscheidend. Die Kräfte der einzelnen Stoffgruppen sind größtenteils verschiedenen physikalischen Ursprungs. Ihre Größe hängt u. a. von der Teilchengröße und deren Geschwindigkeit sowie von den Strömungsbedingungen ab. Die auf diesem Gebiet gewonnenen Erkenntnisse lassen sich nutzbringend für die Konstruktion und den praktischen Betrieb von Zerkleinerungseinrichtungen, Windsichtern und pneumatischen Förder- und Abscheideanlagen anwenden.

F. Peters (Hagen/W.)

Knuth-Winterfeld, E. u. *U. Langer* (Kopenhagen). **Zentrifugalpolieren – eine neue Poliermethodik.** (Metalloberfläche **11**, 253, 1957.) (2 S.)

Orientierende Untersuchungen über das chemische Polieren von Stahl in einem aus Oxalsäure und Wasserstoffsuperoxyd aufgebauten Bad unter dem Einfluß eines Zentrifugalfeldes von etwa 175 g werden mitgeteilt. Hierbei wurden folgende Vorteile festgestellt: Abkürzung der Polierdauer bis auf $^1/_3$; niedrigere Arbeitstemperatur; Pittingbildung wird in ziemlich starkem Maße vermieden.

F. Peters (Hagen/W.)

Riedl, E. O. (Gruiten). **Beurteilung und Einsatz von Sieborganen.** (Z. VDI. **99**, 321, 1957.) (2 S.)

Die Lebensdauer, die Siebleistung und die Siebqualität stellen die wichtigsten Größen zur Beurteilung der Güte eines Siebes dar. Durch genaues Einhalten bestimmter Maßnahmen bei der Herstellung und beim Einsatz von Siebböden gelingt es, optimale Werte dieser drei Beurteilungsgrößen zu erreichen. *F. Peters* (Hagen/W.)

20. Sonstiges

Camber, B. (27 Wimpole Street, London, W. 1. England). **Verbesserte Methode zur Durchführung von Tüpfelanalysen unter Verwendung einer Zellophanmembran.** (Nature **181**, 124, 1958.)

Am Beispiel der Bildung von Salicyloylhydrazonen durch Aldehyde und Ketone wird gezeigt, daß die Farbe deutlicher zu sehen ist, wenn man bei Tüpfelanalysen die Bildung der farbigen Verbindung auf einer Zellophanmembran vornimmt, anstelle der bisher üblichen Verwendung von Filtrierpapier. Dieses neue Verfahren läßt sich auf sämtliche Farbreaktionen anwenden, die in wäßriger Lösung möglich sind. Voraussetzung ist die Verwendung von wasserdurchlässigem Zellophan.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

In Ergänzung zur **KOLLOID-ZEITSCHRIFT** erscheinen:

Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von Prof. Dr. **H. Erbring**-Köln und Prof. Dr. **F. Horst Müller**-Marburg/Lahn

Zuletzt erschien:

Band 18. **Kolloidchemie makromolekularer Naturstoffe**

IV, 188 Seiten mit 204 Abbildungen in 261 Einzeldarstellungen. Gr. 8°. 1958. Kartoniert DM 50,—

Mit Beiträgen von: K. Hess-Hannover, D. Heikens und Mitarbeiter-Utrecht (Holland), A. Sippel-Freiburg i. Br., R. Bartunek-Oberbruch, D. Bourgoin und M. Joly-Paris (Frankreich), G. Rehage-Aachen, L. Booij-Leiden (Holland), A. V. Few-Cambridge (England), J. H. Schulman und M. J. Fraser-Cambridge (England), O. Fuchs-Frankfurt a. M., M. Ulmann-Potsdam, H. Deuel und H. Neukom-Zürich (Schweiz), E. L. Hirst-Edinburgh (Schottland), W. Scheele und M. Cherubim-Hannover, Th. G. F. Schoon-Bogor (Indonesien), K. Nachtigall und U. P. Elia-Bogor (Indonesien), O. Lorenz und E. Echte-Hannover, S. Claesson-Uppsala (Schweden), H. Wenning-Marl, G. Buthenuth-Aachen, A. Engelter-Marburg/Lahn und H. Krum-Marburg/Lahn, sowie sämtliche Diskussionen im Wortlaut.

Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft und Bezieher der Kolloid-Zeitschrift erhalten beim Bezug des Bandes einen Nachlaß von 20%

RHEOLOGICA ACTA

Ergänzungshefte zur Kolloid-Zeitschrift

Herausgegeben von **W. Fritz**-Braunschweig, **H. Jung**-Stuttgart, **H. Kroepelin**-Braunschweig, **W. Meskat**-Leverkusen, **F. H. Müller**-Marburg/Lahn, **H. H. Pfeiffer**-Bremen, **M. Pfender**-Berlin, **H. Schlichting**-Braunschweig/Göttingen und **F. Schultz-Grunow**-Aachen.

Die Zeitschrift erscheint zwanglos nach Bedarf in einzelnen Heften verschiedenen Umfangs.

Zuletzt erschien:

Band 1, Heft 1 Mai 1958. 88 Seiten mit 77 Abbildungen und 5 Tabellen. Gr. 8°. 1958. Kartoniert DM 25,—

Mit Beiträgen von: H. Giesekus-Leverkusen, J. Koppelmann-Braunschweig, P. G. Meerman-Limburg (Holland), A. Königer und M. Thiele-Berlin, F. H. Müller und A. Engelter-Marburg/Lahn, K. Edelmann-Berlin, J. Schurz-Graz (Österreich), W. Weber-Braunschweig, M. Popov-Sofia (Bulgarien), W. Meskat und W. Hoffmann-Leverkusen und H. H. Pfeiffer-Bremen.

Mitglieder der deutschen rheologischen Gesellschaften und Bezieher der Kolloid-Zeitschrift erhalten 20% Nachlaß beim Bezug der Zeitschrift

Über den Inhalt des nächsten Heftes finden Sie Näheres auf der nächsten Seite ▶

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 153—155 (jeweils 3 Bände für einen Einband)

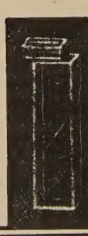
sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

HELLMA Glastechnische Werkstätten
G · M · B · H · MÜLLHEIM (BADEN)

Spezialität **Küvetten** jeder Art, säurebeständig verschmolzen, in höchster Präzision, aus Glas, Spezialgläser und Quarzglas, für Photo- und Spektrophotometrie, sowie verwandte Gebiete



Vorschau auf das nächste Heft der RHEOLOGICA ACTA

(Band 1, Heft 2 ff., August 1958)

Das Heft enthält folgende Beiträge:

B. Persoz-Paris (Frankreich), Modèles plasto-élastiques

J. C. White u. Mitarb.-London (England), The rheological problem in chronic bronchitis

H. H. Pfeiffer-Bremen, Versuche zu einem "shear-rate blockage"-Effekt am Protoplasma zentrifugierter Gewebe

P. G. Meerman-Limburg (Holland), Geomagnetic flocculation

A. J. H. Ward u. Mitarb.-London (England), Normal thrust in dynamic torsion for rubber-like material

M. van den Tempel-Vlaardingen (Holland), Rheology of plastic fats

K. Gamski-Lüttich (Belgien), Variation de la vitesse de propagation d'ondes ultrasoniques au cours du passage de l'état liquide à l'état solide

W. G. Scott Blair-Reading (England), The importance of the sigma phenomenon in the study of the flow of blood

J. Mandel-Paris (Frankreich), Les corps viscoélastiques boltzmanniens

B. Gross-Rio de Janeiro (Brasilien), Single lines in retardation and relaxation spectra

W. Jopling-Wealdstone/Middx. (England), A note on the rubber-like properties of gelation

A. Toms-Maidenhead/Berkshire (England), Elastic and viscous properties of dilute solutions of poly(methyl-) methacrylate in certain solvent/nonsolvents

D. Bourgoin-Paris (Frankreich), Etude optique des processus d'écoulement de solutions viscoélastiques

J. Litwiniszyn-Krakau (Polen), Statistical methods in the mechanics of granular bodies

D. Neubert u. Mitarb.-Manchester (England), Some observations of the permanent set of cross-linked natural rubber samples after heating in a state of pure shear

S. Lodge-Manchester (England), A network theory of constrained elastic recovery in concentrated polymer solutions

P. Blain u. Mitarb.-St. Germain-en-Laye (Frankreich), Phenomènes transitoires au cours de la déformation plastique à chaud de l'acier

A. L. Copley u. Mitarb.-Reading (England), Comparative observations on adherence and consistency of various blood systems in living and artificial capillaries

P. Feltham u. Mitarb.-Leeds (England), On the representation and extrapolation of creep data of metals and technical alloys

M. Joly-Paris (Frankreich), Changements de structure provoqués par l'écoulement

J. W. A. Labout-Amsterdam (Holland), The micro-elastometer

J. Meixner u. Mitarb.-Aachen, Zur Theorie der linearen dissipativen Systeme

D. Schüring-Hannover, Zur Rheologie der Torfbearbeitung

C. van der Poel-Amsterdam (Holland), On the rheology of concentrated dispersions

A. B. Metzner-Newark, Dela. (USA), Recent developments in the engineering aspects of rheology

R. Gotoh u. Mitarb.-Osaka (Japan), Brittle fracture and spinnability of viscous materials

W. Schürmann-Aachen, Polarisationsoptische und mechanische Ermittlung von Spannungszuständen in makromolekularen Flüssigkeiten am Beispiel des Acronal

J. Kubát-Stockholm (Schweden), Einige bemerkenswerte Beziehungen der elastischen Nachwirkung

H. Enneking-Aachen, Untersuchungen an thixotropen Suspensionen am Beispiel von Bentonit

Y. Mori u. Mitarb.-Tokio (Japan), Analytical study of plastics extrusions

N. A. Brunt-Delft (Holland), An experimental investigation into some problems connected with tackiness and adhesion

W. Lang-Linz (Österreich), Die Strukturviskosität von Zellulose, gelöst in Cupriäthylentiaminlösung

E. Richardson-Newcastle-upon-Tyne (England), The rheology of transitions

W. F. O. Pollett-Gravesend/Kent (England), Nature of strain recovery in polyvinyl chloride following steady laminar shearing

J. Schurz-Graz (Österreich), Die Temperaturabhängigkeit von Fließkurven

W. Meskat u. Mitarb.-Leverkusen, Eigenschaften von Reifencorden unter dynamischer Zugwechselbeanspruchung

A. J. de Vries-Antony/Seine (Frankreich), Structure et comportement rhéologique de plastisols de chlorure de polyvinyle

H. Jung-Stuttgart, Zur Theorie der Maxwellschen Flüssigkeiten

H. Hein-Aachen, Rheologische Eigenschaften von zweiphasischen Mehrstoffsystemen mit Ausscheidung der flüssigen Phase am Beispiel von Feinseife

F. Schultz-Grunow-Aachen, Entwicklung makromolekularer Lösungen in Scherströmungen

H. Zeibig-Aachen, Einfluß der Reibungswärme auf die Zähigkeitsuntersuchung im Couette-Viskometer

J. Schurz u. Mitarb.-Graz (Österreich), Die Fließkurven von Polystyrol-Lösungen

W. Oettel-Jena, Betrachtungen über die Randwulst bei der Härtemessung

K. Jost-Ludwigshafen, Über einige Eigenschaften des Polyacrylnitrits, die sich im Verhalten hochviskoser Lösungen (Spinnlösungen) offenbaren

B. R. Seth-Kharagpur (Indien), Poro-plastic deformation

H. Tollert-Philippsthal, Der Strömungsdiffusionseffekt und seine Anwendungen

E. Jenckel u. Mitarb.-Aachen, Mechanische Relaxationserscheinungen in vernetztem und gequollenem Polystyrol

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Dritter Internationaler Rheologie-Kongreß

Präsident:
Prof. Dr. F. H. Müller-Marburg

Schatzmeister:
Dir. Prof. Dr. H. Sachsse-Frankfurt/Main-Höchst

Kongreß-Sekretär:
Dr. W. Meskat-Dormagen bei Köln, Bahnhofstraße 9

Termin:
23. bis 30. September 1958

Ort:
Bad Oeynhausen, Kurhaus

Anmeldungen
an das Kongreß-Sekretariat (s. o.) erbeten

Teilnehmergebühren:
Einzelteilnehmer DM 40,—, Damen DM 10,—, Studenten und Teilnehmer, die sich noch in der wissenschaftlichen Ausbildung befinden, DM 20,—. Gegen einen zusätzlichen Betrag von DM 18,— erhalten die Teilnehmer RHEOLOGICA ACTA, Band 1, Heft 2—4 (1958), das sämtliche bis zum 15. 6. 1958 vorliegende Kongreßvorträge bereits gedruckt enthält, automatisch bei Eintreffen.

Überweisungen
auf das Konto Dresdner Bank AG., Filiale Höchst (Main); Frankfurt (M.)-Höchst – Rheologie-Kongreß 1958 – Nr. 556 504 – erbeten.

Vortrags-Sektionen:

Theoretische Grundlagen der Rheologie
Meßtechnik
Meßergebnisse
Verfahrenstechnische Anwendung
Biorheologie
Nomenklaturfragen

Die Begrüßungsansprachen, Diskussionen, sowie sämtliche nicht rechtzeitig eingegangene Vorträge werden in einem weiteren Heft der RHEOLOGICA ACTA publiziert, das auf der Tagung zur Subskription aufgelegt sein wird.

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Band 1: W. Jost, **Diffusion.**
Methoden der Messung und Auswirkung.
X, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957.
Kart. DM 25,–

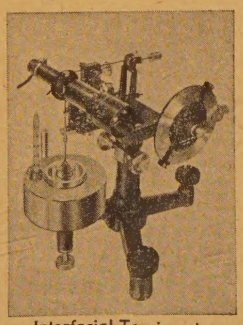
Band 2: H. Röck:
Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe.
VIII, 149 Seiten mit 114 Abb. 1957.
Kart. DM 24,–

Band 3:
E. F. Greene und J. P. Toennies:
Chemische Reaktionen in Stoßwellen
Übersetzt von H. G. Wagner
ca. XII, 160 Seiten mit 83 Abb. 1958.
Kart. ca. DM 27,–

Band 4: B. Honigmann:
Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen
XII, 161 Seiten mit 80 Abb. 1958.
Kart. DM 26,–

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt



Interfacial-Tensiometer
nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a
Gertigstraße 31

SEP 29 1958

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-West, Schloßstr. 61.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany